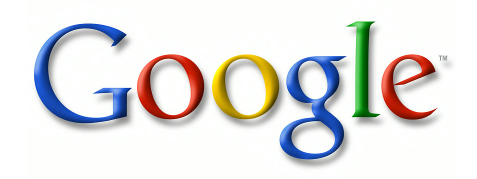
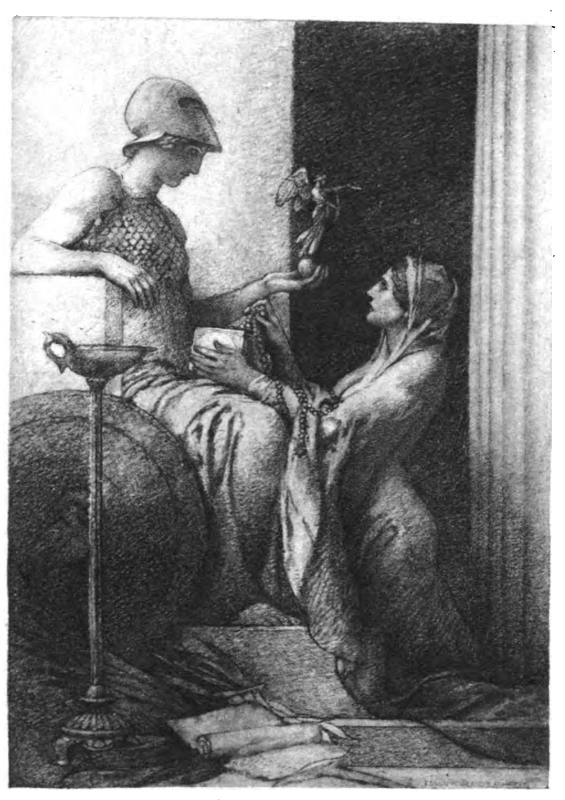



Stanford University Libraries
3 6105 003 351 819





ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

HUITIÈME SÉRIE.

1913.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
50734 Quai des Grands-Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

HALLER, LIPPMANN, BOUTY.

HUITIÈME SÉRIE. — TOME XXVIII.

PARIS,

MASSON ET CIE, ÉDITEURS,

Boulevard Saint-Germain, 120.

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1913

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE SUR LA PRESSION INTÉRIEURE DANS LES FLUIDES;

PAR M. E.-H. AMAGAT.

I. — La fonction (π) $\left(T\frac{dp}{dt}-p\right)$.

Lorsqu'une masse de fluide subit isothermiquement une variation de volume dv, le travail correspondant est $E\,l\,dv$, soit $T\frac{dp}{dt}dv$; si l'on en retranche le travail extérieur $p\,dv$, il reste pour le travail intérieur

$$\left(T\frac{dp}{dt}-p\right)dv.$$

La pression extérieure étant le quotient du travail intérieur par la variation de volume, il est naturel d'appeler *pression intérieure* l'expression entre parenthèses, quotient du travail intérieur par la variation de volume, et que je désignerai par π.

Il peut être bon de faire observer dès maintenant que cette expression ne répond pas en général à l'idée qu'on se fait de la pression intérieure, si, ayant en vue le terme de même nom de l'équation d'état, on considère cette pression comme ajoutant son action à celle de la pression extérieure pour former une pression totale, de laquelle dépend le volume du fluide à une température donnée. Une partie, en effet, du travail contenu dans $E\,l\,dv$ peut être intramoléculaire, et la partie correspondante de la pression intérieure, qu'on peut appeler *pression intra-*

moléculaire, ne paraît point concourir comme le fait la pression intermoléculaire à la somme des pressions de laquelle dépend le volume.

J'examinerai d'abord les lois que suit la fonction π, quand on fait varier les conditions de pression, de volume et de température. Dans mon Mémoire de 1893, j'ai donné des Tableaux assez étendus de valeur du coefficient de pression $\frac{dp}{dt}$, pour un certain nombre de gaz, c'est avec les nombres de ces Tableaux qu'ont été calculées les valeurs de π contenues dans ceux qui vont suivre.

Voici deux Tableaux relatifs à l'acide carbonique et à l'éthylène :

$$\pi = \left(T\frac{dp}{dt} - p\right) \text{ jusqu'à } 1000^{\text{atm}}.$$

Acide carbonique.

Volumes.	0°-20°.	20°-40°.	40°-60°.	60°-80°.	80°-100°.	0°-100°.	100°-200°.
	atm	atm	atm	atm	atm	atm	atm
0,02385....	23	23	20	20	23	22	17
0,01636....		46	45	40	42	43	38
0,01300....			66	63	63	64	55
0,01000....			112	102	102	105	92
0,00768....			176	162	166	168	146
0,00578....			277	269	267	271	250
0,00428....			444	449	456	450	455
0,00316....			773	804	836	804	805
0,00250....		1258	1335	1334	1370	1324	1323
0,00200....	2292	2189	2346	2362	2081	2254	
0,00187....	2583	2845	2416			2614	

Éthylène.

Volumes.	0°-20°.	20°-40°.	40°-60°.	60°-80°.	80°-100°.	0°-100°.	100°-200°.
	atm	atm	atm	atm	atm	atm	atm
0,01666....	47	44	44	46	44	45	39
0,01125....		95	91	90	85	91	80
0,00833....		156	142	149	152	152	142
0,00643....		239	241	244	243	242	234
0,00500....		365	373	381	381	375	375
0,00417....		533	561	548	579	555	539
0,00350....	760	804	820	820	867	814	764
0,00300....	1168	1127	1160	1138	1190	1154	
0,00286....	1214	1327	1227	1285	1321	1348	

Ces valeurs de π ont été obtenues au moyen de celles de $\frac{dp}{dt}$, relatives aux limites de température indiquées et correspondent aux volumes constants inscrits dans la première colonne verticale; l'unité de volume étant toujours celui de la masse de gaz à zéro, sous la pression de 1^{atm}. Les vides du Tableau correspondent à l'état de saturation.

On voit que les nombres d'une même ligne horizontale varient peu, quoique leur valeur moyenne entre 0° et 200° soit un peu inférieure à la valeur moyenne entre 0° et 100°, surtout pour les faibles pressions. Je dois du reste rappeler que les expériences à 200° ont présenté d'assez grandes difficultés, et que les erreurs possibles (et principalement pour les faibles pressions) sont toutes dans le sens d'une diminution de $\frac{dp}{dt}$, et, par suite, de π.

Il est facile, du reste, de voir que la constance de la valeur de π dépend de celle de la valeur de $\frac{dp}{dt}$ dont les variations, comme nous venons de le voir, sont très faibles.

On a en effet, à volume constant, et en désignant par ε le coefficient de pression,

$$\frac{d\pi}{dt} = \mathrm{T}\frac{d^2 p}{dt^2} = \mathrm{T}\frac{d\varepsilon}{dt}.$$

On voit que si ε n'était rigoureusement fonction que de v, il en serait de même de π, et que dans tous les cas, cette fonction pour un volume donné ne peut, d'après ce qui précède, que varier en sens contraire de la température.

Voyons maintenant comment elle varie avec le volume.

Les Tableaux qui précèdent montrent que π augmente rapidement quand le volume décroît, dans les limites de pression qu'ils comportent, c'est-à-dire jusque vers 1000^{atm}; je n'ai pu jusqu'à présent étudier l'acide carbonique et l'éthylène au delà de cette limite, mais j'ai fait cette étude pour l'oxygène, l'azote, l'air et l'hydrogène jusqu'à 3000^{atm}. Voici un Tableau relatif à ces gaz qui

va permettre de continuer l'examen des valeurs que prend π sous des volumes beaucoup plus petits :

$$\pi = \left(T\frac{dp}{dt} - p\right).$$

Pressions à zéro.	Oxygène.		Azote.		Air.		Hydrogène.		
	Volumes.	π.	Volumes.	π.	Volumes.	π.	Volumes.	π.	β (depuis 0°).
atm		atm		atm		atm		atm	
100	0,009265	34	0,009910	26	0,009730	26	0,010690	+ 1,5	0,00373
200	0,004570	135	0,005195	92	0,005050	99	0,005690	+ 9	0,00385
300	0,003208	260	0,003786	176	0,003658	190	0,004030	+ 14	0,00385
400	0,002629	383	0,003142	250	0,003036	299	0,003207	+ 16	0,00382
500	0,002312	401	0,002780	313	0,002680	339	0,002713	+ 15	0,00379
600	0,002115	589	0,002543	371	0,002450	397	0,002386	+ 12	0,00375
700	0,001979	671	0,,02374	413	0,002288	434	0,002149	+ 3	0,00369
800	0,001879	745	0,002247	447	0,002168	459	0,001972	— 8	0,00364
900	0,001800	811	0,002149	470	0,002071	476	0,001832	— 33	0,00358
1000	0,001735	877	0,002068	488	0,001992	485	0,001720	— 46	0,00355
1200	0,001635	1000	0,001946	505	0,001883	489	0,001557	— 71	0,00346
1500	0,001526	1149	0,001813	513	0,0 1754	469	0,001380	—143	0,00333
1800	0,001448	1252	0,001714	507	0,001662	425	0,001258	—225	0,00322
2000	0,001408	1286	0,001663	494	0,001613	383	0,001194	—284	0,00315
2200	0,001375	1293	0,001620	479	0,001570	338	0,001141	—348	0,00310
2400	0,001329	1283	0,001583	458	0,001533	287	0,001097	—410	0,00305
2600	0,001316	1257	0,001553	436			0,001059	—495	0,00298
2800	0,001292	1222	0,001525	410			0,001024	—578	0,00290

Les résultats consignés dans ces Tableaux sont relatifs à des limites de température comprises entre 0° et 100° pour les pressions inférieures à 1000^atm et entre 0° et 50° environ au delà de cette pression, ce qui importe peu d'après ce qui a été dit plus haut relativement à l'influence de la température; ces résultats ne sont pas, comme ceux du premier Tableau, les produits bruts du calcul, ils ont été obtenus au moyen de valeurs de $\frac{dp}{dt}$ prises sur des courbes tracées de manière à faire disparaître quelques irrégularités inévitables dans des séries de valeurs correspondant à des différences secondes, et

qui ont permis de raccorder les résultats obtenus par deux méthodes différentes qui présentaient une lacune $\left(\text{seulement pour les valeurs de } \frac{dp}{dt}\right)$ vers la limite commune.

On voit que, pour l'oxygène, les valeurs de π, quand le volume diminue, croissent, passent par un maximum, puis commencent à décroître d'une façon bien nette quoique peu accentuée.

Pour l'azote et l'air, la décroissance après le maximum est très notable, surtout pour l'air.

Enfin, pour l'hydrogène, π continue à décroître après le maximum jusqu'à devenir nul, après quoi il prend des valeurs négatives rapidement croissantes. Le fait est certainement général, l'ensemble des résultats ne permet aucun doute à cet égard.

Pour les gaz simples étudiés, le phénomène se produit dans des limites de pression d'autant moins élevées que le gaz est plus parfait; on remarquera combien sous ce rapport l'hydrogène est en avance sur tous les autres gaz (sauf l'hélium ainsi qu'on le verra plus loin), combien en particulier, les valeurs positives de π sont relativement faibles.

Enfin, je ferai encore une remarque : au moment où π est nul, le coefficient $\left(\frac{1}{p}\frac{dp}{dt} = \beta\right)$, *qui passe aussi par un maximum, reprend très sensiblement la valeur* (0,00367) *qu'il a sous la pression normale alors que π est extrêmement petit;* cela devait être, et, en effet, on a alors

$$\pi = T\frac{dp}{dt} - p = 0,$$

d'où

$$\frac{dp}{p} = \frac{dt}{t},$$

et, par suite,

$$p = CT,$$

au lieu de

$$p = C(T - \theta);$$

la pression est donc, comme dans les gaz parfaits, proportionnelle à la température comptée depuis le zéro absolu, on doit donc retrouver pour β (partant ici de zéro) l'inverse de la température absolue.

II. — La fonction (Π) $\left(\frac{p_0 v_0}{v} - p\right)$.

En partant du théorème de Clausius, nous pouvons avec Sarrau [1], dans l'hypothèse du mouvement stationnaire, écrire pour un isotherme T

$$\text{(1)} \qquad KT = \frac{3}{2} pv + W,$$

K étant une constante et W le viriel des forces intérieures.

Considérons, à la température T, le fluide sous une pression p_0 assez faible pour que W soit négligeable ; si v_0 est le volume correspondant, on aura en un point quelconque de l'isotherme, $p_0 v_0$ pouvant être considéré comme l'ordonnée initiale,

$$\frac{3}{2} p_0 v_0 = \frac{3}{2} pv + W,$$

d'où

$$\text{(2)} \qquad W = \frac{3}{2}(p_0 v_0 - pv).$$

Les valeurs numériques du viriel pourront donc être obtenues sans difficulté pour une pression et un volume quelconque.

Écrivons maintenant la relation (1) sous la forme

$$\text{(3)} \qquad \frac{3}{2}(p + \Pi)v,$$

en posant

$$\Pi = \frac{3}{2} \frac{W}{v}.$$

---

[1] E. Sarrau, *Introduction à la théorie des explosifs*, p. 77 et suivantes.

Le terme Π peut aussi être appelé *pression intérieure:* c'est le nom qu'on lui a déjà donné, dans le cas où les forces considérées se réduisent aux actions intermoléculaires.

Il résulte de (1) et (2) qu'on a

$$\Pi = \frac{p_0 v_0}{v} - p,$$

nous allons d'abord examiner les propriétés de cette fonction.

Dans ce but, j'ai dressé les Tableaux qui suivent; ils contiennent, pour des volumes de plus en plus petits correspondant aux pressions inscrites à la première colonne verticale, non seulement les valeurs numériques de Π, mais encore les valeurs correspondantes de π et celles de leur différence (π — Π), afin de pouvoir comparer facilement les lois suivies par ces deux fonctions :

Valeurs de π et Π sous les pressions P.

	Hydrogène à 0°.			Azote à 0°.		
P.	π.	Π.	π — Π.	π.	Π.	π — Π.
atm	atm	atm	atm	atm	atm	atm
100..	1,5	— 6,4	7,9	26	0,9	25,1
150..	6	— 14	20	51	— 1,3	52
200..	9	— 24	33	92	— 7,5	100
250..	12	— 37	49	127	— 19	146
300..	14	— 52	66	176	— 36	212
350..	16	— 69	85	212	— 57	269
400..	16	— 88	104	250	— 82	332
500..	15	— 131	146	313	— 140	453
600..	12	— 172	184	371	— 206	577
700..	3	— 234	237	413	— 279	692
800..	— 8	— 293	285	447	— 355	802
900..	— 33	— 348	315	470	— 435	905
1000..	— 46	— 418	372	488	— 516	1004
1500..	— 143	— 775	632	513	— 948	1461
2000..	— 284	—1162	878	494	—1399	1893
2400..	— 410	—1488	1078	458	—1832	2290
2800..	— 578	—1823	1245	410	—2144	2554

P.	Oxygène à 0°. π.	Oxygène à 0°. Π.	Oxygène à 0°. π — Π.	Acide carbonique à 40°. π.	Acide carbonique à 40°. Π.	Acide carbonique à 40°. π — Π.
atm	atm	atm	atm	atm	atm	atm
40..	34	7,9	26,1	23,9	9,8	14,1
50..	88	14,2	73,8	42,3	17,3	25,0
60..	135	40,7	94,3	73,9	29,2	44,7
70..	300	18,4	182	126	49,4	76,6
80..	260	11,7	248	218	90,1	128
90..	318	— 1,4	319	536	214	332
100..	383	— 19,5	303	808	272	536
150..	496	— 66,6	563	1290	303	987
200..	589	— 127	716	1577	290	1287
300..	671	— 194	865	1904	231	1673
400..	745	— 268	1013	2048	158	1890
500..	811	— 344	1155	2341	80,2	2261
600..	877	— 424	1301	2530	— 4,1	2534
700..	1149	— 844	1993	2699	— 90,2	2789
800..	1286	—1284	2570	2862	— 179	2952
900..	1283	—1663	2946	»	— 267	»
1000..	1222	—2026	3248	»	— 355	»

Azote — π et Π à volume constant (¹).

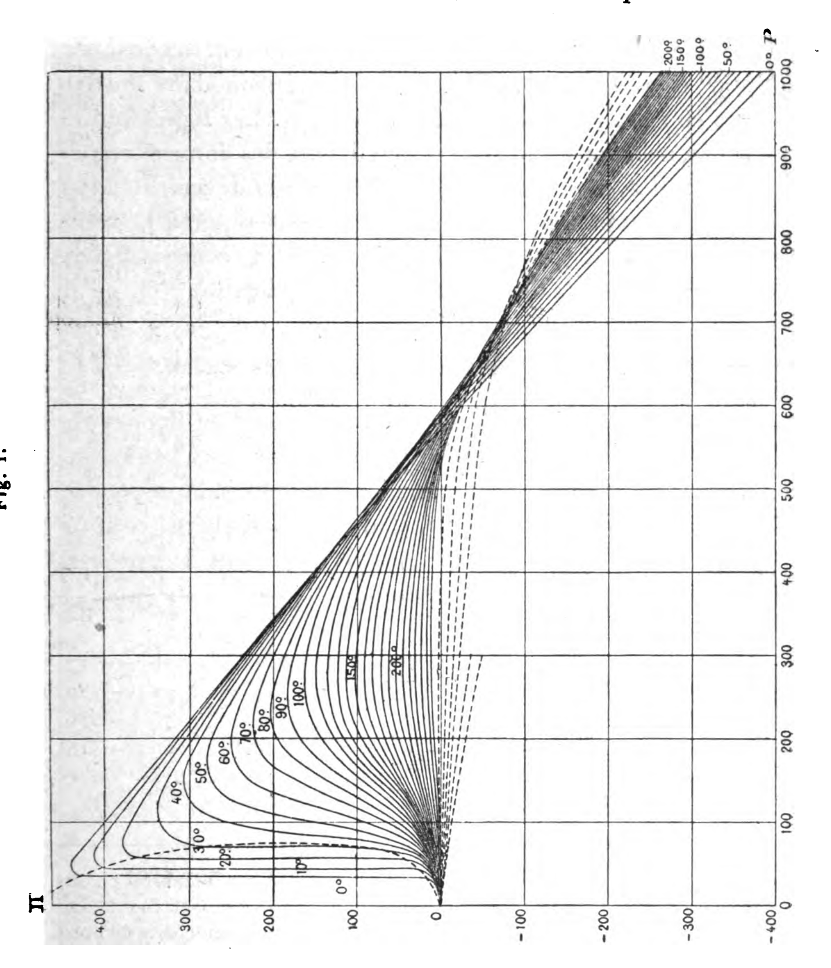
Volumes constants.	A zéro. π.	A zéro. Π.	A zéro. π — Π.	A 99°,5. π.	A 99°,5. Π.	A 99°,5. π — Π.	A 199°,5. π.	A 199°,5. Π.	A 199°,5. π — Π.
	atm	atm	atm	atm	atm	atm	atm	atm	atm
0,009910...	26	0,9	25,1	26	— 8,2	34,2	26	— 17,2	43,2
0,005195...	92	— 7,5	99,5	92	— 44,2	136	92	— 80,5	172
0,003786...	176	— 35,9	212	176	—113	289	176	—186	362
0,003142...	250	— 81,7	332	250	—202	452	250	—318	568
0,002780...	313	—140	453	313	—306	619	313	»	»
0,002543...	371	—206	577	371	—420	791	»	»	»

(¹) En réalité le calcul de π ne donnerait pas des nombres rigoureusement identiques pour un volume donné à 0°, 99°,5 et 200°,5. On trouve, en faisant le calcul successivement avec les coefficients de pression pris entre 0° et 99°,5 puis entre 99°,5 et 200°,5 :

26^{atm} et $25^{atm},6$; 93^{atm} et 92^{atm} ; 177^{atm} et 160^{atm} ; 250^{atm} et 228^{atm}.

On a laissé au Tableau des nombres constants approximatifs, suffisants pour montrer comment varie π avec la pression et π — Π avec la pression et avec la température.

On voit que Π pour une température donnée, de même que π d'abord positif, croît d'abord avec la pression, passe par un maximum, décroît, s'annule et prend des



valeurs négatives rapidement croissantes; mais, numériquement, ces deux séries de valeurs sont extrêmement différentes, Π devient bien plus rapidement négatif que π; il l'est pour l'hydrogène dès les pressions inférieures, il le

devient pour l'acide carbonique alors que π est encore dans la région du maximum; la différence atteint près de 3000^{atm} à 40°, sous une pression extérieure de 800^{atm}.

La figure 1 montre, pour l'acide carbonique, l'ensemble des valeurs de Π calculées de 10° en 10° jusqu'à 260° et 1000^{atm}. On remarquera l'inversion dans l'ordre des courbes après leur entrecroisement. Les lignes ponctuées, arbitrairement tracées en dehors des données expérimentales, montrent comment Π finit par devenir négatif pour des pressions de plus en plus faibles quand la température croît (pour l'hydrogène, Π est déjà négatif aux faibles pressions dès la température ordinaire).

III. — Comparaison des fonctions π et Π.

Il est facile de montrer de suite, même en dehors de l'examen des valeurs numériques consignées aux Tableaux, que les fonctions Π et π sont bien différentes. Pour rendre la comparaison plus facile, j'admettrai d'abord, comme approximation suffisante ici, que le coefficient de pression soit fonction du volume seul.

Des valeurs de π et Π,

$$\pi = T\frac{dp}{dt} - p,$$

$$\Pi = \frac{W}{3v} = \frac{p_0 v_0 - pv}{v} = \frac{p_0 v_0}{v} - p,$$

on tire, à volume constant,

$$\frac{d\pi}{dt} = T\frac{d^2 p}{dt^2} + \frac{dp}{dt} - \frac{dp}{dt} = 0, \qquad \text{d'où} \qquad \pi = \varphi(v)$$

$$\text{et} \quad \frac{d\Pi}{dt} = \frac{1}{v}\frac{d(p_0, v_0)}{dt} - \frac{dp}{dt} = \frac{K}{v} - \varphi(v),$$

d'où $\Pi = \varphi(v)T + C$ (C étant fonction de v seulement).

Ce sont bien les lois résultant du Tableau à volume constant.

Remarquons encore qu'au même degré d'approximation on peut écrire

$$\Pi - \pi = \frac{p_0 v_0}{v} - T\frac{dp}{dt} = T\left(\frac{1}{273 v} - \frac{dp}{dt}\right) = T\varphi(v) = \pi''.$$

Cette pression intérieure π'' ne change jamais de signe : elle est négative, c'est-à-dire agit à l'encontre de l'attraction intermoléculaire.

Dans le cas où les forces se réduisent aux actions intermoléculaires, le viriel W est $\frac{1}{2}\Sigma r\varphi(r)$ et la valeur correspondante de Π est

$$\pi' = \frac{\Sigma r\varphi(r)}{3v}.$$

Si, en même temps, le travail intramoléculaire pendant la variation isothermique de volume est nul, c'est-à-dire si l'énergie moléculaire est fonction de la température seulement, comme on l'admet généralement, il est facile de voir qu'alors π et π' seraient l'un et l'autre la pression qui s'ajoute à la pression extérieure pour déterminer le volume, ils seraient donc égaux; cela revient, si l'on veut, à écrire l'équation bien connue

$$dq = C\,dt + A(p + \pi')\,dv,$$

de laquelle on tire de suite

$$l = AT\frac{dp}{dt} = A(p + \pi'),$$

d'où

$$\pi' = T\frac{dp}{dt} - p = \pi.$$

Or nous venons de voir que non seulement les valeurs numériques de Π (π' dans ce cas particulier) et de π sont différentes, mais qu'il en est de même de leur propre forme; par suite, ou l'énergie interne n'est pas fonction de la température seule, ou il existe d'autres forces que

les actions intermoléculaires $\varphi(r)$, dont il faut tenir compte; mais avant de pousser plus loin l'examen de cette question, il nous faut examiner d'abord les deux points que voici :

IV. — Rapport entre les variations du coefficient de pression avec la température et celles de l'énergie intramoléculaire avec le volume.

J'ai dit plus haut que la loi $\frac{dp}{dt} = \varphi(v)$ ne pouvait être considérée que comme approximative, mais j'ai toujours considéré ses écarts comme très petits, plus petits qu'on ne l'a supposé quelquefois, et même incertains dès que le gaz se rapproche un peu de l'état parfait; c'est du reste un point sur lequel j'aurai l'occasion de revenir; cependant l'ensemble des résultats expérimentaux paraît bien accuser une légère diminution du coefficient de pression quand la température croît, et le fait est du reste corroboré par les variations de la chaleur spécifique à volume constant c, c'est ce qui résulte des expériences de M. J. Joly. Ceci étant, la quantité de chaleur nécessaire pour élever de dt la température de la masse fluide, à volume constant, est en appelant W′ le viriel des forces intérieures autres que les forces intermoléculaires, et U l'énergie intramoléculaire,

$$A\left(\frac{3}{2}\,\frac{d(pv)}{dt} + \frac{1}{2}\,\frac{d[\Sigma r\varphi(r)]}{dt} + \frac{dW'}{dt} + \frac{dU}{dt}\right) dt.$$

D'autre part, si p_0 est une pression assez faible, pour que le viriel des forces intermoléculaires correspondant soit négligeable, $p_0 v_0$ étant si l'on veut l'ordonnée à l'origine, on peut écrire pour une isotherme quelconque

$$W' + \frac{1}{2}\Sigma r\varphi(r) = \frac{3}{2}(p_0 v_0 - pv) + W'_0,$$

et il viendra, en dérivant et en substituant dans l'expression précédente la valeur de $\frac{d[\Sigma r \varphi(r)]}{dt} + \frac{dW'}{dt}$,

$$c = A\left[\frac{3}{2}\,\frac{d(p_0 v_0)}{dt} + \frac{dW'_0}{dt} + \frac{dU}{dt}\right).$$

Comme du reste, $p_0 v_0$ étant l'ordonnée initiale, le gaz est alors supposé parfait

$$\frac{d(p_0 v_0)}{dt} = \text{const.}$$

On a donc finalement

$$c = A\left(\text{const.} + \frac{dW'}{dt} + \frac{dU}{dt}\right).$$

Puisque c est fonction du volume il en sera de même de $\frac{d(W' + U)}{dt}$ et, par suite aussi, de $(W' + U)$ et l'on aura

$$\frac{dc}{dv} = A\,\frac{d^2(W'_0 + U)}{dt\,dv}$$

et, comme

$$\frac{dc}{dv} = AT\,\frac{d^2 p}{dt^2},$$

on aura finalement

$$\frac{d^2(W'_0 + U)}{dt\,dv} = T\,\frac{d^2 p}{dt^2} = T\,\frac{d\mathcal{C}}{dt}.$$

Dans le cas où il n'y aurait point d'autres forces à considérer que les forces intermoléculaires, cette relation se réduirait à

$$\frac{d^2 U}{dt\,dv} = T\,\frac{d^2 p}{dt^2} = T\,\frac{d\mathcal{C}}{dt}.$$

Telles sont les relations entre les variations de l'énergie intramoléculaire et celles du coefficient de pression avec la température.

V. — Signification précise de la fonction $\left(\frac{p_0 v_0}{v} - p\right)$.

Nous allons maintenant arriver à l'expression de Π sans faire aucune hypothèse sur sa nature et en reprenant la question sous un point de vue tout différent :

Considérons, en effet, sur une isotherme T (ABA′N) (*fig.* 2), un point B de la ligne d'égal volume OBCD;

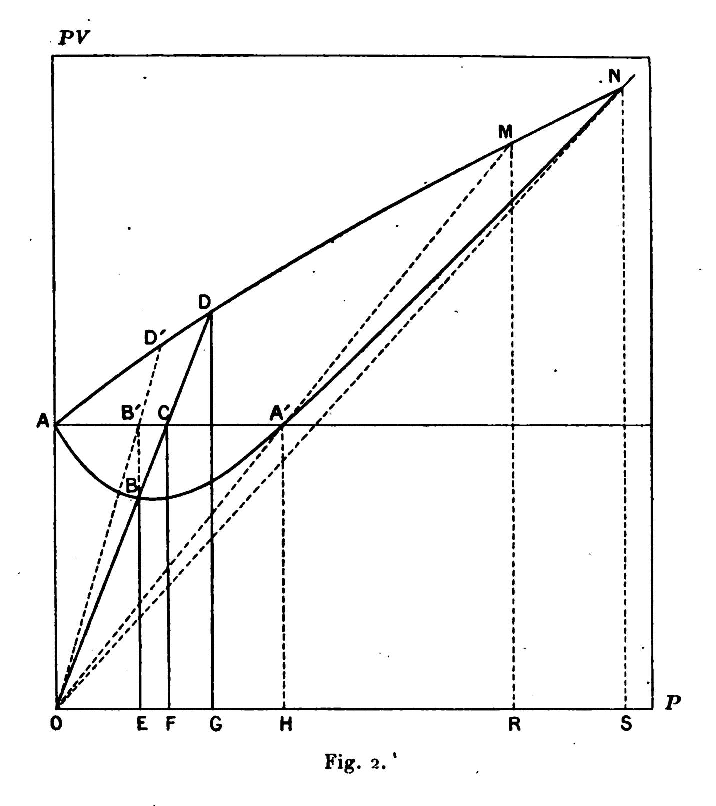


Fig. 2.

le fluide est ici soumis, sous le volume v, à une pression extérieure p(OE) et à une certaine pression intérieure; si cette pression intérieure n'existait pas, le fluide sui-

vrait la loi de Mariotte, le point B serait en B′; le volume v' correspondant à la ligne d'égal volume OB′ serait plus grand que v. Soit donc $\mathfrak{P}$ la pression intérieure par unité de surface qu'il faudrait ajouter à la pression extérieure p pour ramener le volume de v' à v; l'isotherme étant maintenant AA′ parallèle à OP, le volume sera ramené à v sous la pression extérieure OF correspondant au point C de la ligne OD d'égal volume v; et l'on aura, $p_0 v_0$ étant l'ordonnée initiale OA,

$$p_0 v_0 = v \times \mathrm{OF} = v(p + \mathfrak{P}),$$

d'où

$$\mathfrak{P} = \frac{p_0 v_0}{v} - p = \Pi = \mathrm{EF}.$$

Nous retrouvons donc la même expression qu'avec la théorie du viriel. La pression intérieure, à quelque cause qu'on l'attribue et sans faire aucune hypothèse, agit comme le ferait une pression extérieure, par unité de surface numériquement égale à celle dont j'ai calculé les valeurs, autrement dit :

La valeur numérique de Π *est celle de la pression intérieure par unité de surface, qu'il faudrait ajouter à la pression extérieure pour amener le volume du fluide à celui qu'il occuperait s'il était gaz parfait.*

C'est la définition même de la pression intérieure à introduire dans l'équation d'état, sans se préoccuper de la notion de covolume; et en effet, lorsque, comme je l'ai fait, on remplace dans cette équation la pression intérieure par la fonction Π, le covolume disparaît tout d'abord; il est vrai qu'il reparaît sous une autre forme dans l'un des termes de l'équation ([1]).

([1]) La figure ci-dessus permet une représentation graphique intéressante des diverses fonctions qui entrent dans l'étude des pressions intérieures.

Revenons maintenant à la différence des deux fonction π et Π; deux hypothèses, que nous ferons successivement, nous en fourniront d'abord chacune une explication; mais nous verrons ensuite qu'une hypothèse mixte procédant des deux premières constituera une solution de la question satisfaisant beaucoup mieux aux conditions qui paraissent devoir être imposées.

Nous savons qu'au degré d'approximation de la loi $\frac{dp}{dt} = \varphi(v)$ on a

$$p = \varphi(v)(T - T_0),$$

T_0 s'annulant dans le cas des gaz parfaits.

Ceci étant, divisons OB en $(T - T_0)$ parties égales et prolongeons la division jusqu'en un point D, tel que BD contienne T_0 divisions et que, par suite, OD en contienne T. La longueur des divisions dépend de v, le lieu des points D est une courbe ADMN coupant l'isotherme en un point N ramené ici dans les limites de la figure, mais en réalité correspondant à une pression beaucoup plus forte; nous pouvons écrire de suite les relations

$$\begin{aligned}
BB' &= p_0 v_0 - pv = \frac{2}{3}\left[\frac{1}{2}\Sigma r \varphi(r)\right],\\
OF &= \frac{p_0 v_0}{v} \; (^1),\\
OG &= T \mathcal{F}(v) = T\frac{dp}{dt} = J l,\\
EF &= OF - OE = \frac{p_0 v_0}{v} - p = \Pi,\\
EG &= T\frac{dp}{dt} - p = \pi,\\
FG &= \pi - \Pi = \frac{dU}{dv}.
\end{aligned}$$

On voit de suite sur la figure que : la pression croissant, le viriel des forces intermoléculaires (deux tiers de BB'),

---

(1) OF est la pression qui, si le gaz était parfait, le maintiendrait sous le volume qu'il a en B.

après avoir passé par un maximum, s'annule en A′ et change de signe.

La pression intérieure Π (EF) s'annule aussi en A′ et suit des lois analogues.

On remarquera que, dans ce qui précède, seule la représentation graphique de Π dépend de la loi approchée du coefficient de pression; toutes les autres représentations sont rigoureuses.

VI. — Première hypothèse.

Nous supposerons d'abord que Π se réduise à π' c'est-à-dire $\frac{\Sigma r\varphi(r)}{3v}$, la valeur de l pourra alors, d'après ce qui précède, s'écrire

$$l = \mathrm{A}\left[p + \frac{\Sigma r\varphi(r)}{3v} + \frac{d\mathrm{U}}{dv}\right) = \mathrm{AT}\frac{dp}{dt},$$

d'où

$$\pi - \pi' = \frac{d\mathrm{U}}{dv}.$$

Cette différence, nous l'avons vu, diminue quand le volume grandit, elle devient très petite, mais paraît ne s'annuler qu'avec π et π', elle est sensiblement de la forme $\mathrm{T}\varphi(v)$. La température croissant, l'influence réciproque des molécules paraît augmenter l'importance de la variation de l'énergie intramoléculaire quand le volume varie, vraisemblablement par suite de la plus grande amplitude des mouvements et $\frac{d\mathrm{U}}{dv}$ croît, ce qui paraît assez naturel.

Cette solution paraît donc tout d'abord satisfaisante; cependant, en examinant les choses de plus près, nous verrons bientôt que $\frac{d\mathrm{U}}{dv}$ paraît diminuer moins rapidement qu'il devrait le faire quand le volume croît, et qu'il

conserve par rapport à $\frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v}$ une valeur beaucoup trop forte; pour cette raison et pour d'autres que nous examinerons dans la suite, nous allons chercher une autre solution de la question.

VII. — Deuxième hypothèse.

1° Au lieu de supposer que Π se réduise à $\frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v}$, je supposerai maintenant l'existence des nouvelles forces autres que les forces intermoléculaires proprement dites dont il a été question plus haut. La différence $(\Pi - \pi)$, soit π'', ne sera donc plus due à ce que l contient un terme $\frac{dU}{dv}$ auquel ne correspond aucune pression intérieure effective, elle sera due à une pression intérieure effective produite par les nouvelles forces et qui ne rentre pas dans la valeur de l, ou plutôt n'y rentre qu'en partie. Le terme $\frac{dU}{dv}$ n'existera plus, U étant maintenant considéré comme fonction de t seulement, et les nouvelles forces pourront n'introduire aucun terme à sa place si l'on s'en tient au degré d'approximation de la loi du coefficient de pression; mais si ces forces, outre la nouvelle pression intérieure effective s'ajoutant à $\frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v}$ dans la valeur de Π, introduisent encore une pression intérieure π'', à la fois dans la valeur de Π et dans celle de l, alors on aura

$$l = \mathrm{AT}\frac{dp}{dt} = \mathrm{A}\left[p + \frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v} + \pi'''\right],$$

$$\Pi = \frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v} + \pi'' + \pi''',$$

et par suite

$$\Pi - \pi = \pi''.$$

Le terme π''' expliquera comme $\frac{dU}{dv}$ les variations du coefficient de pression avec la température et par suite celles des chaleurs spécifiques à volume constant, avec le volume.

Les nouvelles forces devront donc satisfaire aux conditions qui résultent de ce qui vient d'être dit.

Ceci étant, nous avons vu que π'' toujours négatif est de la forme $T\varphi(v)$ au degré près d'approximation de la loi du coefficient de pression, nous pouvons donc dire que cette pression intérieure agit à l'encontre de la pression extérieure et qu'elle est très approximativement proportionnelle à la température absolue. Or, c'est précisément ce qui arriverait si un fluide parfait remplissait le volume intermoléculaire; nous sommes donc tout naturellement conduits à l'hypothèse d'un semblable fluide et par suite à chercher si les valeurs numériques de π'' sont telles que ce fluide suive la loi de Mariotte; s'il en est ainsi nous devrons avoir à température constante

$$\pi''(v-\varepsilon) = \pi''_1(v_1-\varepsilon) = \pi''_2(v_2-\varepsilon) = \ldots,$$

ε étant le volume des molécules et $(v-\varepsilon)$, $(v_1-\varepsilon)$, $(v_2-\varepsilon)$, ... les volumes occupés par le fluide hypothétique sous les pressions π'', π''_1, π''_2, ... Si donc nous calculons par la relation précédente, de proche en proche, les valeurs successives de ε, nous devons trouver une valeur constante. Les résultats de ce calcul, pour l'azote à zéro, sont consignés au Tableau ci-après (colonne ε); les volumes successifs correspondent aux pressions extérieures inscrites à la colonne P.

Azote à 0°.

P.	π.	Π'.	π''.	x.	x'.	x''.	x''_a.	ε.
atm	atm	atm	atm					
1..	0,0025	0,00040	—0,0021	—2,00	2,00	2,00	2,00	
100..	26	+ 0,9	— 25,1	1,98				0,00982
200..	92	— 7.5	— 99,5	1,95	4,95	2,14	1,83	0,00345
300..	176	— 3,6	— 212	2,05	4,38	2,39	1,79	0,00254
400..	250	— 82	— 332	1,88	4,37	2,40	1,63	0,00200
500..	313	— 140	— 453	1,84	4,33	2,51	1,50	0,00179
600..	374	— 206	— 577	1,99	4,42	2,71	1,64	0,00168
700..	426	— 279	— 692	1,89	4,91	2,64	1,47	0,00153
800..	468	— 355	— 811	1,67	4,50	2,47	1,50	0,00151
900..	495	— 435	— 921	1,26	4,35	2,89	1,42	0,00144
1000..	512	— 517	—1029	0,87	4,62	2,88	1,25	0,00137
1100..	523	— 601	—1123	0,67	4,75	2,76	1,26	0,00129
1200..	531	— 686	—1217	0,52	4,64	2,76	1,22	0,00126
1300..	536	— 773	—1311	0,35	4,63	2,71	1,23	0,00125
1400..	538	— 860	—1399	0,16	4,62	2,80	1,13	0,00120
1500..	539	— 949	—1488	0,01	1,57	2,86	1,14	0,00120
1600..	538	—1038	—1575	—0,01	4,60	2,91	1,13	0,00118
1700..	537	—1127	—1663	—0,10	4,20	2,85	1,08	0,00114
1800..	534	—1217	—1751	—0,33	4,18	2,92	1,06	0,00114
1900..	528	—1308	—1834	—0,74	4,98	3,05	1,07	0,00115
2000..	521	—1399	—1915	—0,89	4,51	2,90	1,00	0,00114
2100..	504	—1491	—1995	—1,42	4,68	2,99	1,00	1,00113
2200..	498	—1583	—2075	—2,00	4,15	3,07	0,99	0,00110
2300..	482	—1675	—2155	—2,77	4,79	3,26	1,01	0,00114
2400..	465	—1768	—2234	—3,27	4,91	3,28	1,08	0,00111
2500..	446	—1862	—2308	—4,24	5,30	3,31	1,00	0,00110
2600..	425	—1956	—2382	—5,03	5,07	3,28	1,03	0,00109
2700..								0,00110

On voit que la valeur de ε, le volume diminuant, diminue aussi jusque sous une pression de 1600^{atm} environ, à partir de laquelle elle reste très sensiblement constante; ses oscillations autour d'une valeur moyenne égale à 0,001125 sont évidemment attribuables aux erreurs expérimentales. Dorénavant je désignerai par α cette valeur limite de ε ou covolume. Comme du reste π'' est de la

forme $T\varphi(v)$, la valeur de α sera indépendante de la température, ce qui devait être.

Si, après avoir déterminé la valeur numérique de α, on pose

$$\frac{\pi''}{\pi''_1} = \left(\frac{v_1 - \alpha}{v - \alpha}\right)^{x''_\alpha},$$

on devra trouver, en faisant de proche en proche le calcul de x''_α, une valeur constante et égale à l'unité à partir du volume pour lequel la loi de Mariotte commence à être suivie; pour les valeurs plus grandes du volume, le Tableau montre que les valeurs successives de x''_α croissent avec lui; je reviendrai plus loin sur ce point ([1]).

2° Revenons maintenant à la variation de π'' avec la température sous volume constant; on tire de (1) dans ces conditions

$$\frac{d\pi''}{dt} = \frac{1}{273\,v} - \frac{dp}{dt};$$

d'autre part, si le fluide hypothétique se conduit comme gaz parfait, on doit avoir

$$\pi''(v - \alpha) = RT;$$

par suite, puisque R dans ce cas est égal à $\frac{1}{273}$,

$$\frac{d\pi''}{dt} = \frac{1}{273(v - \alpha)},$$

d'où enfin

$$\frac{1}{273\,v} - \frac{dp}{dt} = \frac{1}{273(v - \alpha)}.$$

([1]) Comme x et x' tendent vers 2, pour les volumes de plus en plus grands, il doit évidemment en être de même pour x'' tiré de

$$\frac{\pi''}{\pi''_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{x''};$$

cela résulte de (1); par suite encore, il doit en être de même pour x''_α, l'influence du covolume étant d'autant plus moindre que le volume est plus grand.

Le Tableau suivant relatif à l'azote montre que le rapport des valeurs des deux membres de cette égalité tend vers l'unité, au fur et à mesure qu'on se rapproche du volume pour lequel ε, ayant atteint sa valeur limite α, la loi de Mariotte est observée. Le fluide hypothétique se conduit alors, sous tous les rapports, absolument comme le ferait un gaz parfait.

Pour des pressions plus faibles, au fur et à mesure que le volume devient de plus en plus grand, le rapport de la première expression à la seconde devient de plus en plus petit; π'' continue toujours, sous volume constant, à être proportionnel à T, mais le coefficient de proportionnalité devient de plus en plus inférieur à ce qu'il serait pour un gaz parfait.

P.	Azote à zéro. $\frac{dp}{dt} = \frac{1}{273\,v}$.	$\frac{1}{273\,(v-\alpha)}$.	Rapport des deux expressions.
atm			
1.....	0,000009	0,00366	0,0025
100.....	0,128	0,417	0,307
200.....	0,361	0,900	0,401
300.....	0,776	1,377	0,536
500.....	1,674	2,213	0,756
1000.....	3,768	3,879	0,971
1500.....	5,449	5,266	1,035
2000.....	7,028	6,803	1,031
2600.....	8,715	8,562	1,018

3° Tous ces résultats s'expliquent facilement si l'on complète, comme il convient, l'hypothèse faite plus haut.

Le fluide idéal hypothétique, un éther compressible, si l'on veut, serait d'une subtilité infiniment grande; les parois des vases seraient perméables pour lui, on ne pourrait l'y comprimer; il faut donc qu'il soit retenu par la matière, et l'hypothèse la plus vraisemblable est qu'il formerait de petites atmosphères de densité décroissante depuis la partie centrale autour de chaque groupement moléculaire.

On conçoit bien que l'ensemble d'un fluide ainsi constitué puisse, quoique non homogène, transmettre aux parois une pression proportionnelle à la température absolue, à volume constant, mais avec un coefficient de proportionnalité affaibli par la dégradation des atmosphères, ainsi que cela a lieu. Il serait beaucoup plus difficile de comprendre comment, dans ces conditions, la loi de Mariotte pourrait être suivie, et en effet, nous avons vu qu'elle ne l'est pas; mais, le volume devenant de plus en plus petit, les atmosphères se pénétrant tendent à former un ensemble de plus en plus homogène et dont la loi de compression, par suite, se rapproche de plus en plus de la loi de Mariotte; cette loi finira par être observée à partir d'un volume suffisamment petit, et c'est bien en effet ce qui arrive, ainsi que nous l'avons vu.

Au contraire, pour des volumes de plus en plus grands, il est facile de voir que les valeurs du covolume ε tirées de la relation

$$\pi''(v - \varepsilon) = \pi''_1(v_1 - \varepsilon)$$

ne peuvent que croître; dans ces conditions, en effet, ε finit par devenir l'expression purement algébrique de la valeur que devrait avoir le covolume pour rendre l'espace intermoléculaire assez petit et, par suite, le fluide idéal assez homogène pour que la loi de Mariotte soit observée; ε ne peut donc qu'augmenter avec le volume. C'est bien aussi ce qui a lieu, ainsi que nous le savons.

Enfin, il est facile de voir qu'à cet accroissement de volume doit correspondre aussi un accroissement de la valeur de x''_α; supposons, en effet, que dans la relation précédente on ait $\pi'_1 > \pi''$ et, par suite, $v > v_1$.

La fraction $\frac{v}{v_1}$ étant plus grande que l'unité et ε étant forcément plus grand que α, on a

$$\frac{v - \varepsilon}{v_1 - \varepsilon} > \frac{v - \alpha}{v_1 - \alpha} > \frac{v}{v_1}$$

et, par suite, si l'on pose

$$\frac{\pi'_1}{\pi'} = \left(\frac{v-\varepsilon}{v_1-\varepsilon}\right)^{x''_\varepsilon} = \left(\frac{v_1-\alpha}{v-\alpha}\right)^{x''_\alpha} = \left(\frac{v}{v_1}\right)^{x''},$$

on aura, en remarquant que x''_ε est évidemment égal à l'unité, $x'' > x''_\alpha > 1$. C'est bien ce que montrent les Tableaux.

Des calculs analogues répétés avec l'acide carbonique, l'éthylène, l'oxygène et l'air ont conduit aux mêmes conclusions.

Enfin, j'ai cru intéressant d'étudier un liquide proprement dit, j'ai choisi l'éther ordinaire; les résultats relatifs à ce corps entre 50^{atm} et 3000^{atm} et à la température de zéro sont consignés au Tableau ci-contre.

On voit que le fluide hypothétique y suit la loi de Mariotte depuis 800^{atm} environ jusqu'à la limite supérieure des pressions : la moyenne trouvée pour le covolume α est 0,6482. Ce chiffre se rapporte à la masse occupant *à l'état liquide* un volume égal à l'unité à zéro sous la pression normale.

4° Cherchons maintenant si les nouvelles forces introduites par l'hypothèse satisfont aux conditions qui ont été définies ci-dessus page 22. Pour cela, remarquons que, dans le cas spécifié, les seuls travaux autres que $(p + \pi')\,dv$, qui peuvent figurer dans le terme $l\,dv$, sont : celui provenant des actions qui peuvent s'exercer entre les molécules et leurs atmosphères, et celui qui résulterait de la pression intérieure du fluide qui constitue ces atmosphères; or, d'une part, cette pression intérieure est nulle, le fluide étant parfait; et quant au premier travail, s'il introduit dans la valeur de l un terme $\pi'''\,dv$, la pression correspondante π''' sera aussi introduite dans la valeur de la pression intérieure totale Π', de sorte que la différence $(\Pi' - \pi)$, c'est-à-dire la fonction qui représente le rôle des atmosphères, ne sera pas changée. Ainsi donc

Ether ordinaire à 0°.

P.	π.	Π'.	π''.	x.	x'.	x''.	x''_a.	ε.
atm	atm	atm	atm					
1.....	2729	225,1	—2504					
				2,02	— 32,7	4,75	1,56	0,786
50.....	2769	177,8	—2591					
				1,33	— 47,4	4,18	1,45	0,753
100.....	2794	129,3	—2665					
				1,04	—113,7	3,92	1,33	0,730
200.....	2830	32,1	—2798					
				0,53	[— ∞ / + ∞]	3,92	1,30	0,720
300.....	2845	— 66,5	—2910					
				0,52	+ 95,6	3,88	1,26	0,713
400.....	2860	— 163,2	—3023					
				0,26	+ 53,8	3,62	1,24	0,705
500.....	2866	— 261,1	—3127					
				0,12	+ 39,3	3,97	1,24	0,705
600.....	2870	— 359,1	—3229					
				—0,28	+ 38,2	3,61	1,11	0,675
700.....	2863	— 457,3	—3320					
				—0,89	+ 36,5	3,36	1,01	0,652
800.....	2845	— 455,6	—3400					
				—0,93	+ 12,1	3,41	1,01	0,655
900.....	2827	— 453,0	—3280					
				—1,63	+ 22,2	3,29	0,96	0,638
1000.....	2802	— 752	—3554					
				—1,26	+ 20,8	3,46	1,00	0,647
1100.....	2777	— 851	—3628					
				—1,65	+ 19,1	3,44	1,00	0,642
1200.....	2750	— 950	—3700					
				—1,76	+ 18,1	3,55	0,99	0,647
1300.....	2724	—1048	—3772					
				—1,80	+ 17,5	3,69	1,02	0,653
1400.....	2698	—1147	—3845					
				—2,19	+ 16,3	3,69	1,01	0,648
1500.....	2669	—1246	—3915					
				—2,20	+ 15,5	3,50	0,94	0,635
1600.....	2640	—1344	—3984					
				—2,10	+ 14,9	3,79	0,95	0,648
1700.....	2613	—1443	—4056					
				—2,22	+ 14,5	3,89	1,04	0,652
1800.....	2587	—1542	—4129					
				—2,83	+ 14,3	3,71	0,96	0,653
1900.....	2555	—1641	—4196					
				—2,69	+ 13,8	3,87	0,99	0,634
2000.....	2526	—1740	—4266					
				—2,56	+ 14,1	3,79	0,96	0,637
2100.....	2491	—1839	—4330					
				—2,35	+ 13,6	3,89	0,97	0,638
2200.....	2468	—1940	—4408					
				—3,18	+ 13,3	4,85	1,19	0,669
2300.....	2439	—2038	—4476					
				—3,51	— 12,6	3,99	0,97	0,657
2400.....	2407	—2136	—4543					
				—3,62	+ 12,9	4,26	1,03	0,654
2500.....	2377	—2235	—4512					
				—3,76	+ 12,9	4,35	1,03	0,654
2600.....	2347	—2334	—4681					
				—4,13	+ 12,5	4,33	1,02	0,649
2700.....	2315	—2433	—4748					
				—4,29	+ 12,5	4,42	1,03	0,656
2800.....	2284	—2532	—4816					
				—5,16	+ 12,9	4,48	1,00	0,647
2900.....	2249	—2631	—4880					
				—5,39	+ 12,0	4,08	0,97	0,644
3000.....	2212	—2730	—4942					

les conditions auxquelles doivent satisfaire les nouvelles forces sont remplies.

Cela revient au fond à dire que le viriel des nouvelles

forces, W′ (page 16) se réduit à celui qui correspond au terme π'''. La pression π'' due au fluide hypothétique ne comporte pas plus de viriel que cela n'a lieu pour un fluide parfait tel qu'on le conçoit généralement, c'est-à-dire pour lequel les forces intermoléculaires $\varphi(r)$ ont disparu.

VIII. — Loi de l'inverse du carré du volume.

1° Quoi qu'il en soit des difficultés que nous avons rencontrées dans l'interprétation de la différence $(\pi - \Pi)$ sur laquelle du reste nous reviendrons bientôt, nous pouvons toujours, *indépendamment des hypothèses que nous avons faites*, nous demander si, à partir de distances intermoléculaires suffisamment grandes, la pression moléculaire ne dépendant plus que des actions intermoléculaires proprement dites, ne serait pas fonction de la distance intermoléculaire moyenne seulement et, par suite, du volume.

Occupons-nous d'abord de la fonction π : il est naturel, d'après ce qui vient d'être dit, de chercher si cette fonction ne satisferait pas à une relation de la forme

$$(a) \qquad \frac{\pi}{\pi_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^x.$$

S'il en était ainsi, x devrait rester constant jusque pour une certaine valeur de π à partir de laquelle il commencerait à diminuer puisqu'il doit s'annuler et changer de signe pour le maximum de π. Or, c'est précisément ce qui arrive; il suffit, pour le montrer, de calculer les valeurs de x de proche en proche, ce qui ne présente aucune difficulté.

Malheureusement, les Tableaux que j'ai donnés pour les différents gaz partent de 50^{atm} pour l'acide carbonique et l'éthylène et de 100^{atm} pour les autres gaz; entre ces

limites et les pressions voisines de la pression normale les données expérimentales font défaut; mais comme les maxima de π n'ont lieu que pour des pressions assez fortes, on peut encore constater la constance de la valeur de x dans des limites étendues de pression; du reste, si l'on calcule ces valeurs pour des pressions voisines de la pression normale, on retrouve le même résultat qu'aux fortes pressions précédant le maximum de π; x reste donc bien constant, depuis la pression normale et vraisemblablement depuis des pressions beaucoup plus faibles jusqu'aux limites que nous venons d'indiquer; cette valeur constante est sensiblement indépendante de la température; enfin elle est la même pour tous les corps et égale à 2.

	Azote à 0°.				Air à 0°.	
P.	π.	Π'.	x.	x'.	π.	x.
atm						
1...	+ 0,0025		+1,99	+2,00	+ 2,00?	+2,00?
3...	+ 0,02262			Région		
50...			+2,00	négat.		
100...	+ 26	+ 0,9	+1,95	+4,95	+ 26,1	+2,07
200...	+ 92	— 7,5	+2,05	+4,30	+102	+1,96
300...	+176	— 36	+1,88	+4,37	+191	+1,93
400...	+250	— 82	+1,84	+4,33	+274	+1,76
500...	+313	— 140	+1,99	+4,42	+342	+1,45
600...	+374	— 206	+1,89	+4,91	+390	+1,40
700...	+426	— 279	+1,67	+4,51	+429	+1,40
800...	+468	— 355	+1,26	+4,35	+462	+1,35
900...	+495	— 435	+0,87	+4,62	+492	+1,13
1000...	+512	— 517	+0,60	+4,69	+512	+0,25
1200...	+531	— 686	+0,25	+4,61	+520	+1,06
1400...	+538	— 860	+0,00	+4,58	+483	—2,55
1600...	+538	—1038	—0,22	+4,19		
1800...	+534	—1217	—0,81	+4,74	+421	—3,03
2000...	+521	—1399	—1,71	+4,67	+385	—4,70
2200...	+498	—1583	—3,02	+4,85	+339	—5,88
2400...	+465	—1768	—4,63	+5,20	+2	
2600...	+425	—1956				

P.	Oxygène à 0°. π.	Oxygène à 0°. x.	Acide carbonique à 50°. π.	Acide carbonique à 50°. Π'.	Acide carbonique à 50°. x.	Acide carbonique à 50°. x'.
atm 1...	+ 0,00273					
3...	+ 0,02457	+1,97			+2,00	+ 2,00?
50...		+2,02	+ 30,75	+ 14,3		
100...	+ 34,3		+ 352	+141	+1,85	+ 1,73
200...	+ 135	+1,94	+1366	+273	+2,00	+ 0,98
300...	+ 271	+1,97	+1751	+225	+2,38	— 1,87
400...	+ 398	+1,95	+2000	+156	+2,30	— 6,36
500...	+ 510	+1,92	+2214	+ 79,4	+2,43	— 16,2
600...	+ 608	+2,04	+2364	— 1,7	+2,04	
700...			+2476	— 86	+1,85	+157
800...	+ 735	+1,90	+2582	—173	+1,97	+ 32,8
900...			+2717	—260	+2,5?	+ 28,4
1000...	+ 860	+1,97	+2843	—348	+2,3?	+ 14,8
1200...	+ 990	+2,25				
1400...	+1200	+2,20				
1600...						
1800...		+1,80				
2000...	+1340					
2200...		+0,93				
2400...	+1400					
2700...	+1350	—1,22				

Les Tableaux ci-dessus donnent la valeur de x pour l'azote, l'air et l'oxygène à zéro et pour l'acide carbonique à 50°; on voit que, jusqu'au moment où elles commencent à diminuer, ces valeurs oscillent autour de 2, les écarts étant en général de l'ordre de grandeur des erreurs pouvant provenir des données expérimentales, car la moindre variation dans la valeur de $\frac{dp}{dt}$ produit des différences considérables dans la valeur de π et, par suite, dans celle de x.

Voici maintenant un Tableau des valeurs de x pour des pressions voisines de la pression normale; elles ont été obtenues au moyen de données expérimentales dues à M. Leduc; elles témoignent de l'exactitude remarquable

de ces données, surtout si l'on tient compte des limites pression :

	Entre 1 atm et 2 atm.	Entre 2 atm et 3 atm.	Entre 1 atm et 3 atm.
Hydrogène.........	»	»	2,00
Azote..............	1,99	2,00	1,99
Oxygène...........	2,00	1,99	1,99
Acide carbonique...	2,04	2,04	2,04
Éthylène..........	2,01	2,08	2,01
Ammoniaque.......	2,02	2,00	2,02

L'exactitude de la loi suivante ne peut donc faire aucun doute : *à partir d'une distance intermoléculaire moyenne suffisamment grande et pour les valeurs plus grandes de celle-ci, les valeurs de la fonction π sont en raison inverse des carrés des volumes.*

2° La fonction Π est de la forme $f(v) + T\psi(v)$; mais pour une température donnée, le volume diminuant, elle croît, passe par un maximum et devient négative comme π.

Si, appliquant à Π une relation analogue à (a), on détermine les valeurs successives de l'exposant correspondant x', celui-ci passera par des variations analogues à celles de x, le volume variant; on en suit mieux l'évolution (*voir* le premier Tableau), parce que Π s'annule beaucoup plus rapidement que π. On voit que x', après avoir changé de signe pour le maximum de la fonction Π', redevient positif en passant par l'infini quand cette fonction s'annule.

Si l'on fait le rapport de Π à π pour des volumes de plus en plus grands, ou des pressions de plus en plus petites, ce rapport, ainsi que le montre le Tableau qui suit, tend à devenir constant; par suite, x' tend à devenir égal à x; c'est en effet ce que montre le même Tableau :

	Acide carbonique.				Éthylène.			
	π.	Π.	$\frac{\pi}{\Pi'}$.	x'.	π.	Π'.	$\frac{\pi}{\Pi'}$.	x'.
atm								
1....	0,01700	0,00666	2,553	2,01	0,02029	0,00800	2,536	2,06
2....	0,07098	0,02726	2,603	2,03	0,08332	0,03226	2,583	2,07
3....	0,16461	0,06267	2,627		0,19779	0,07411	2,668	

Les données expérimentales relatives à l'acide carbonique dues à M. P. Chappuis permettent de calculer pour ce gaz les valeurs de x' de 10^{cm} en 10^{cm} de mercure entre 60^{cm} et 130^{cm} à zéro, et directement entre 60^{cm} et 130^{cm} à 40° et à 100°.

On trouve les valeurs suivantes qui montrent assez la haute valeur expérimentale des données de M. Chappuis :

	Entre						
	60^{cm} et 70^{cm}.	70^{cm} et 80^{cm}.	80^{cm} et 90^{cm}.	90^{cm} et 100^{cm}.	100^{cm} et 110^{cm}.	110^{cm} et 120^{cm}.	120^{cm} et 130^{cm}.
A zéro....	2,010	1,996	1,987	1,994	1,979	1,987	2,045

	A zéro.	A 40°.	A 100°.
Entre 60^{cm} et 130^{cm}........	1,996	1,997	1,998

On remarquera que x' n'atteint la valeur 2 que pour des volumes infiniment plus grands que ceux pour lesquels x atteint la même valeur.

IX. — Hypothèse mixte.

Les deux hypothèses faites plus haut pour expliquer la différence (π — Π) des deux pressions intérieures, ne sont point exclusives l'une de l'autre et nous allons voir qu'une hypothèse mixte les comprenant toutes les deux, peut rendre compte facilement des difficultés que, prises séparément, elles ne résolvent pas.

Dans la première hypothèse, la plus simple, le terme $\frac{dU}{dv}$

paraît garder, alors que les distances intermoléculaires sont déjà assez grandes pour que la loi du carré du volume soit déjà sensiblement suivie, une valeur trop grande, et surtout trop grande relativement à celle de $\frac{\Sigma r\varphi(r)}{3v}$; sous la pression normale, par exemple, nous avons vu que la valeur du rapport $\frac{\pi}{\Pi}$, pour l'acide carbonique et l'éthylène est encore égale à 2,5; on aurait donc

$$\frac{\Sigma r\varphi(r)}{3v} + \frac{dU}{dv} = 2,5 \times \frac{\Sigma r\varphi(r)}{3v},$$

d'où

$$\frac{dU}{dv} = \frac{3}{2}\frac{\Sigma r\varphi(r)}{3v}.$$

Or il semble bien que le fait de suivre déjà très sensiblement la loi du carré du volume qui est une loi limite, indique une indépendance des molécules qui se concilie mal avec la variation de l'énergie intramoléculaire, quand le volume varie isothermiquement; on considère même, généralement, cette énergie intramoléculaire comme ne dépendant que de la température seulement. Cependant il semble bien que, quand les distances intermoléculaires deviennent très petites, l'influence réciproque des molécules sur leur énergie intramoléculaire puisse devenir sensible; or, dans la seconde hypothèse $\frac{dU}{dv}$ conserverait une valeur nulle.

D'autre part, si le fait de suivre la loi du carré du volume va pour ainsi dire de pair avec celui de se réduire à $\frac{\Sigma r\varphi(r)}{3v}$, on ne comprend pas pourquoi, dans la première hypothèse, Π qui se réduit à ce dernier terme ne suit la loi en question que bien après π, c'est-à-dire à partir de distances intermoléculaires beaucoup plus grandes, c'est plutôt le contraire qui devrait avoir lieu; la seconde hypothèse satisfait à cette condition, mais

alors c'est π qui se réduit à $\frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v}$, et il semblerait qu'il doive suivre la loi du carré du volume, à partir de distances intermoléculaires plus petites que cela n'a lieu. Or l'hypothèse mixte peut satisfaire à tous ces *desiderata ;* en effet, tandis qu'on aurait, dans la première hypothèse,

$$\pi = \frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v} + \frac{dU}{dv},$$

$$\Pi = \frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v},$$

$$\pi - \Pi = \frac{dU}{dv}$$

et, dans la seconde hypothèse,

$$\pi = \frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v} + \pi''',$$

$$\Pi = \frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v} + \pi'' + \pi''',$$

$$\pi - \Pi = -\pi'',$$

on aurait dans l'hypothèse mixte, en représentant par π''_1, la pression due aux atmosphères,

$$\pi = \frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v} + \frac{dU}{dv} + \pi''',$$

$$\Pi = \frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v} + \pi''_1 + \pi''',$$

$$\pi - \Pi = \frac{dU}{dv} - \pi''_1,$$

la valeur numérique de $\frac{dU}{dv}$ n'étant plus la même, bien entendu.

Il est facile de voir que les expressions de π et de Π dans l'hypothèse mixte peuvent, pour des valeurs numériques convenables attribuées à chacun des termes dont ils sont la somme, répondre aux diverses difficultés qui viennent d'être signalées.

Une objection peut être faite au sujet de la vérification des conséquences qu'entraîne l'hypothèse des atmosphères : la différence $(\pi - \Pi)$ devrait être égale numériquement à la pression π'', qui correspond au rôle des atmosphères, tandis que, dans l'hypothèse mixte, cela n'a lieu qu'au terme $\frac{dU}{dv}$ près; or, d'une part nous savons que les variations de la chaleur spécifique c ne correspondent qu'à des valeurs très petites de ce terme, par conséquent, des vérifications aussi délicates faites à ce degré d'approximation sont encore fort satisfaisantes, et d'autre part, il faut se rappeler que la loi $\pi - \Pi = T\,\varphi(v)$ qui a servi de point de départ à l'hypothèse des atmosphères, suppose elle-même la loi du coefficient de pression; par suite, elle ne doit être vérifiée qu'à ce degré d'approximation.

X. — Loi de l'attraction intermoléculaire.

Des considérations qui précèdent il résulte que, dans le cas de la troisième hypothèse, de même que dans le cas de la seconde, les valeurs de π à partir d'un volume suffisamment grand, c'est-à-dire dans les conditions où la loi du carré du volume est observée, se réduisent sensiblement à $\frac{\Sigma r\,\varphi(r)}{3v}$; dans le cas de la première hypothèse, du reste, ce serait Π qui se réduirait à ce terme; mais, comme pour d'assez grands volumes, Π suit aussi la loi du carré du volume, on peut dire que, dans tous les cas, les dimensions de $\frac{\Sigma r\,\varphi(r)}{3v}$ sont $\frac{1}{v_2}$.

Par suite les dimensions de $\varphi(r)$ sont $\frac{1}{r^4}$.

On peut donc écrire

$$\varphi(r) = \frac{k}{r^4} \qquad (k \text{ étant une constante}).$$

Ainsi, on arrive dans tous les cas à ce résultat que :

L'attraction intermoléculaire est en raison inverse de la quatrième puissance de la distance.

XI. — Sur la loi des masses et les variations du coefficient de pression.

1° Nous sommes tout naturellement conduits à nous demander si la force $\varphi(r)$ ne serait pas proportionnelle au produit des masses agissantes ; soit, les molécules étant supposées identiques, au carré des masses de ces molécules ; il est facile de voir qu'il en serait de même pour les valeurs de $\frac{\Sigma r \varphi(r)}{3 v}$ et, par suite, de π ou de Π quand la loi du carré du volume est satisfaite.

Ceci étant, comparons les divers fluides à l'état de gaz suffisamment parfaits, pris sous même volume et dans les mêmes conditions de pression et de température ; si, pour chacun d'eux, le nombre des molécules est le même ainsi qu'on l'admet, le nombre des termes de la sommation $\Sigma r \varphi(r)$ sera le même (nombre de combinaisons des molécules deux à deux) et les valeurs de π, qui, dans ce cas, se réduisent à π', devront être dans le rapport des carrés des poids moléculaires. Si l'on compare d'abord les gaz simples : hydrogène, azote, oxygène, chlore, les valeurs correspondantes de π' : 2,7 — 24,6 — 27,3 — 459, sont loin d'être dans le rapport en question ; mais on peut remarquer que leurs valeurs croissent dans le même ordre que les poids moléculaires ; si maintenant nous comparons les gaz simples et les gaz composés, cette remarque ne se vérifie même plus, les valeurs de π' sont beaucoup trop fortes pour les gaz composés. Or, il est facile de montrer (tout au moins dans le cas de groupements identiques qu'on fractionne en un même nombre de parties) qu'à masse égale la valeur de π' croît avec le nombre de termes de la sommation ; on

peut donc se demander si la sommation réelle ne correspond pas à des groupements différents de ceux que nous avons supposés, ce qui, évidemment, changerait le rapport des valeurs de π' pour les divers fluides. On voit par là l'intérêt qu'il y aurait à examiner le cas des fluides dont la molécule est considérée comme monoatomique.

M. Leduc a pensé que les pressions intérieures π pourraient être proportionnelles aux carrés des masses moléculaires, si elles étaient prises toujours sous le même volume bien entendu, mais à des températures correspondantes. Les calculs qu'il a faits à ce sujet le conduisent à des variations du coefficient de pression avec la température qui me paraissent hors de proportion avec celles que permettent de supposer les meilleures données expérimentales; j'ai, du reste, déjà fait une semblable remarque à propos des variations de la chaleur spécifique c, avec la température (p. 16), mais il ne me semble pas inutile de revenir sur ce point que je considère comme très important; je me bornerai cependant à l'examen de quelques tableaux de données expérimentales qui paraissent le mieux déterminées.

2° Voici d'abord, pour deux volumes constants, des valeurs du coefficient de pression calculées avec les données numériques de M. P. Chappuis, elles sont relatives à l'acide carbonique et se rapportent à des limites de pression voisines de la pression normale (entre $0^m,6$ et $1^m,3$ de mercure), ce qui, précisément, est le cas des calculs de M. Leduc.

Volumes constants.	Entre 17°,5 et 0°.	0° et 20°.	20° et 40°.	40° et 100°.
1,672706 ..	0,0022150	0,0022202	0,0022241	0,0022180
1,000000 ..	0,0037276	0,0037306	0,0037277	0,0037208

On voit que, malgré la haute valeur exceptionnelle des données expérimentales, si l'on tient compte des

erreurs possibles d'interpolation et de ce que la température a été vraisemblablement rapportée au thermomètre à hydrogène et non au thermomètre à gaz idéal parfait, il est bien difficile de se prononcer sur la réalité des variations du coefficient de pression, tout au moins dans les limites du Tableau ci-dessus; et il en serait certainement de même et *a fortiori* avec des gaz plus parfaits que l'acide carbonique.

Le Tableau qui suit donne les valeurs de coefficients de pression relatifs aux gaz argon, hydrogène et hélium, ils ont été calculés au moyen de données provenant d'expériences faites au laboratoire de M. Kamerlingh Onnes, c'est dire leur haute valeur expérimentale.

Les coefficients de l'argon calculés par M. C.-A. Crommelin n'ont pas encore été publiés, ils m'ont été communiqués par M. Kamerlingh Onnes. J'ai calculé moi-même les coefficients relatifs à l'hydrogène et à l'hélium, mais je dois dire que ce sont des résultats bruts déduits des produits pv, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas été régularisés par un procédé graphique ou par une formule empirique, comme on le fait couramment : c'est pour cela que je n'ai gardé que trois décimales. Pour ces deux derniers gaz, les parties des isothermes coupées par les lignes d'égal volume étant sensiblement rectilignes (il n'en est plus de même avec l'argon), le calcul des pressions se fait assez simplement; dans tous les cas, les coefficients correspondants devront ultérieurement être calculés avec plus de soin, surtout si l'on veut les faire servir au calcul des pressions intérieures; mais cela ne saurait rien changer aux conclusions qu'on en peut tirer et qui, du reste, sont les mêmes que celles résultant de mes propres expériences dans des limites bien différentes de température et de pression.

Argon.

Volumes constants.	$\overline{121}^{\circ},21-\overline{109}^{\circ},88$.	$\overline{102}^{\circ},51-\overline{57}^{\circ},72$.	$\overline{57}^{\circ},72-0^{\circ},00$.	$0^{\circ},00-20^{\circ},39$.
0,036...	0,1121	0,1105	0,1090	0,1082
0,031...	0,1319	0,1298	0,1279	0,1279
0,026...	0,1602	0,1573	0,1547	0,1531
0,021...	0,2039	0,1994	0,1953	0,1930
0,017...	0,2599	0,2530	0,2469	0,2434

Hydrogène.

Volumes constants.	$\overline{217}^{\circ},40-\overline{182}^{\circ},81$	$\overline{182}^{\circ},81-\overline{103}^{\circ},57$.	$\overline{103}^{\circ},57-0^{\circ},00$.	$0^{\circ},00-100^{\circ},20$.
0,037138...	0,102	0,101	0,101	0,101
0,028651...	0,134	0,133	0,132	0,131
0,023611...	0,164	0,162	0,161	0,160
0,020355...	0,191	0,190	0,188	0,187

Hélium.

Volumes constants.	$\overline{258}^{\circ},93-\overline{182}^{\circ},80$	$\overline{182}^{\circ},80-\overline{103}^{\circ},59$.	$\overline{103}^{\circ},59-0^{\circ},00$.	$0^{\circ},00-100^{\circ},35$.
0,038068...	0,104	0,098	0,098	0,097
0,026410...	0,150	0,141	0,141	0,141
0,020406...	0,195	0,184	0,184	0,183

Dans le cas de variations du coefficient de pression aussi petites que celles de l'hélium et de l'hydrogène, il serait extrêmement intéressant d'en faire la détermination directe, en chauffant une masse de gaz sous volume constant au lieu de les déduire d'isothermes obtenues en faisant varier la pression à température constante.

On voit que l'ensemble des résultats consignés au Tableau accuse une petite diminution du coefficient de pression quand la température croît; cette diminution, très nette pour l'argon, est infiniment moindre pour l'hydrogène et l'hélium (sauf pour l'hélium à la plus basse température) et telle qu'on ne pourrait en affirmer l'existence à la seule inspection du Tableau; pour ces deux gaz, en effet, la diminution ne dépasse pas $\frac{1}{100}$ de la valeur du coefficient pour un intervalle de température de plus

de 300°; l'ordre de grandeur du coefficient de diminution serait donc à peu près de $\frac{1}{30000}$ (1).

Cependant, si faibles que soient ces variations, elles paraissent encore beaucoup trop fortes relativement à celles de la chaleur spécifique c; si l'on fait, en effet, le calcul de ces dernières variations au moyen de celles des coefficients de pression du Tableau, on arrive à un accroissement de c quand le volume diminue, infiniment plus grand que celui que font prévoir les résultats de M. Joly.

Il semble bien que cette contradiction doive tenir à une erreur systématique dans la détermination des pressions; cette erreur serait-elle due à l'effet condensant des parois des vases? L'élévation de température doit vraisemblablement tendre à diminuer cette condensation, mais l'accroissement de pression tend évidemment à produire l'effet contraire; il peut en résulter finalement une diminution de pression tendant à accentuer les variations du coefficient de pression.

On sait que les expériences de Magnus, qui avait étudié cette question en multipliant les surfaces de contact, avaient décelé une condensation extrêmement faible; sous des pressions plus fortes, cette condensation devien-

---

(1) Pour l'hélium, dont les isothermes sont presque rectilignes et parallèles, la pression intérieure doit être tellement petite qu'il sera vraisemblablement impossible de la calculer avec quelque exactitude; il est facile de montrer en effet que, pour un faisceau d'isothermes rigoureusement rectilignes et parallèles, la pression intérieure serait nulle.

La plus basse isotherme de l'hélium est celle de 258°,93; elle est donc à 14° du zéro absolu et le fluide se comporte presque comme un gaz parfait; tout l'ensemble de la courbe de saturation doit donc être contenu dans l'intervalle de quelques degrés.

Pour l'hydrogène, les isothermes sont encore sensiblement rectilignes, mais non parallèles jusque vers — 180°; leur coefficient angulaire diminue sensiblement avec la température et change de signe précisément vers cette température de — 180°; le gaz devient alors plus compressible que s'il suivait la loi de Mariotte, cette loi se trouve donc à peu près rigoureusement suivie vers la température en question.

drait-elle suffisante pour expliquer les différences dont il s'agit ici.

3° Pour en revenir à la loi entrevue par M. Leduc voici un procédé de vérification à laquelle elle peut être soumise et qui ne nécessite ni la connaissance d'aucun coefficient de pression ni celle de températures correspondantes, mais simplement celle de pressions et densités correspondantes, pressions et densités critiques si l'on veut.

Soient π_a et π_b les pressions intérieures de deux substances de poids moléculaire M_a et M_b, en deux points correspondants dont les pressions, volumes, densités et températures sont p_a, v_a, d_a, T_a et p_b, v_b, d_b, T_b. La fonction π étant de dimension p, on a, d'après les règles générales que j'ai données il y a longtemps,

$$\frac{\pi_a}{\pi_b} = \frac{p_a}{p_b}. \tag{1}$$

Or, les pressions π_a et π_b doivent être comparées non pas sous des volumes v_a et v_b, mais sous même volume; ramenons donc la pression π_a à ce qu'elle serait, toujours à la température T_a sous le volume v_b, on aura, en désignant par π'_a cette dernière pression,

$$\frac{\pi'_a}{\pi_a} = \left(\frac{v_a}{v_b}\right)^2. \tag{2}$$

Si l'on tient compte de ce qu'on a $v_a = \frac{M_a}{d_a}$ et $v_b = \frac{M_b}{d_b}$, on tire de (1) et (2)

$$\frac{\pi_a}{\pi_b} = \frac{p_a}{p_b}\left(\frac{M_a}{M_b}\right)^2\left(\frac{d_b}{d_a}\right), \tag{3}$$

et comme le rapport $\frac{\pi_a}{\pi_b}$ devant être égal à celui des carrés des masses, les masses disparaissent, il vient finalement

$$\frac{p_a}{d_a^2} = \frac{p_b}{d_b^2} = \text{const.} \tag{4}$$

pour tous les corps suivant la loi des états correspondants.

Voici le Tableau des valeurs de $\frac{p}{d^2}$ pour un certain nombre de substances :

Hydrogène...........	10484	Ammoniaque.........	1979
Azote................	379	Méthylamine..........	1134
Oxygène.............	317	Diméthylamine.......	918
Chlore...............	312	Triméthylamine......	714
Oxyde de carbone....	330	Ethylamine..........	1031
Bioxyde d'azote......	259	Diéthylamine.........	633
Acide chlorhydrique..	389	Triéthylamine........	408
Bioxyde d'azote......	386	Alcool méthylique..	1061
Acide sulfureux......	292	Alcool éthylique....	830
Acide carbonique.....	338	Alcool propylique..	671
Sulfure de carbone...	375	Alcool butylique...	638
Ethylène.............	1079	Acétone.............	673
Benzine..............	517	Ether ordinaire......	519
Toluène.............	504	Chloroforme.........	214

On voit l'écart énorme que présente l'hydrogène; la comparaison des autres gaz (gaz proprement dits) montre que le quotient, qui devrait être constant, varie dans le rapport de 26 à 39, l'éthylène et l'ammoniaque exceptés, le produit moyen ne paraissant pas, du reste, sensiblement différent pour les gaz diatomiques ou triatomiques. Je dois faire remarquer aussi que, pour certains groupes de corps, les écarts ne sont pas plus grands (et sont même, pour quelques groupes, moins grands) en prenant la densité qu'en prenant son carré; c'est ce qui a lieu pour Az et O, Az et AzO, CO^2 et CS^2.

D'autre part, entre tous ces corps quels sont ceux *s'il y en a* dont on peut *rigoureusement* dire qu'ils suivent la loi des états correspondants? En réalité, l'acide carbonique et l'éthylène sont les seuls fluides (de structure moléculaire cependant bien différente) dont on ait constaté la coïncidence de réseaux compris dans des limites étendues de température et de pression; or, précisément pour ces deux gaz, les quotients sont 344 et 1079. C'est, en

dehors de l'hydrogène, la plus grande discordance du Tableau.

Il semble bien, cependant, que les pressions π prises à des températures correspondantes, ou supposées telles, se rapprochent davantage de la loi de proportionnalité aux carrés des masses, que prises à la même température. Il peut être également intéressant de remarquer que les densités critiques, pour l'ensemble des gaz diatomiques et triatomiques, croissent régulièrement avec la pression critique, de telle sorte que (l'hydrogène excepté) le rapport de la pression au carré de la densité varie dans des limites qui ne sont pas extrêmement étendues; la variation de ce quotient suivant les termes de séries telles que celles des alcools, des amines, etc., présente aussi quelque intérêt; ces conclusions sont, je crois, les seules qu'on puisse tirer de l'ensemble des données expérimentales que la science possède actuellement.

XII. — Détermination du zéro absolu par la considération de la fonction π.

On peut se demander si l'écart considérable que nous venons de trouver pour l'hydrogène ne tiendrait pas à une détermination erronée de la valeur de π; cette détermination devient, en effet, très difficile quand π est très petit, et c'est le cas de l'hydrogène; il est facile de voir qu'en particulier, la moindre différence sur le chiffre adopté pour le zéro absolu entraîne des variations énormes dans la valeur de cette fonction.

Si l'on fait le calcul en prenant le nombre 273° généralement adopté, on trouve pour valeurs de π à 0°, sous les pressions de 1^{atm} et 3^{atm} : $0^{atm},00027$ et $0^{atm},00213$, si l'on prend le nombre 273°,1, on trouve $0^{atm},00046$ et $0^{atm},00327$; avec le nombre 272°,9, la plus petite pression intérieure deviendrait négative.

La différence $0^{\circ},1$ étant sensiblement de l'ordre de grandeur des différences existant entre les nombres proposés pour définir le zéro absolu, la détermination de π pour l'hydrogène paraît tout d'abord à peu près impossible; mais en y regardant de plus près, si l'on tient compte de ce fait que les deux valeurs de π pour 1^{atm} et 3^{atm}, obtenues en prenant 273°, suivent parfaitement la loi du carré du volume, tandis que les deux autres valeurs obtenues en prenant $273^{\circ},1$ ne la suivent absolument plus, la plus petite valeur de π étant beaucoup plus modifiée que l'autre, on conclura que vraisemblablement les premières valeurs sont bonnes, et le nombre 273° à peu près rigoureusement exact. Au surplus, on peut, pour ainsi dire, renverser la question et déterminer ce nombre par la condition qu'en partant de coefficients de pression sous 1^{atm} et 3^{atm} bien déterminés, les valeurs de π correspondantes satisfassent rigoureusement à la loi du carré du volume, il suffira d'écrire (0,003664 et 0,010997 étant les coefficients donnés par M. Leduc)

$$(0,003664x - 1) = (0,010997x - 3)\left(\frac{v_1}{v_3}\right)^2.$$

En répétant le même calcul avec l'azote et l'oxygène dont la petitesse des pressions intérieures exige aussi une grande précision dans la position du zéro absolu, on trouve

Avec l'hydrogène	$272^{\circ},983$
Avec l'azote	$272,999$
Avec l'oxygène	$272,996$

Ainsi, ce mode inattendu de détermination conduit au nombre 273°, généralement adopté [1].

(1) On peut déterminer très simplement la position du zéro absolu en opérant ainsi : extrapoler linéairement les valeurs des produits pv à zéro et 100° jusqu'à l'ordonnée initiale ; on aura ainsi les ordonnées initiales $(pv)_0$ et $(pv)_{100}$; puis écrire que ces ordonnées sont proportionnelles aux températures absolues x et $x+100$: on trouve ainsi

Par suite, la pression intérieure de l'hydrogène paraît parfaitement déterminée.

On voit, par ce qui précède, les difficultés que présente la détermination des pressions intérieures, de la pression π notamment, pour ne parler que de celle-ci, surtout dans le cas où leurs valeurs deviennent très faibles. Ces difficultés ne proviennent pas seulement de la détermination du zéro absolu, et, en général, de l'échelle adoptée comme étant strictement celle des températures absolues, elles proviennent encore de la détermination des pressions servant au calcul des coefficients de pression. On a jusqu'ici déduit ces coefficients de l'étude des isothermes, ce qui revient à la détermination des points d'intersection de ces courbes par les lignes d'égal volume, ces points d'intersection sont, sur les isothermes, plus ou moins éloignés de ceux fournis directement par l'expérience et il est difficile de se rendre compte du degré d'incertitude provenant de ce fait, quels que soient les procédés d'interpolation employés. Il faudrait déterminer directement les pressions supportées aux diverses températures par une masse de fluide chauffée sous volume constant; les corrections relatives à la dilatation de l'enveloppe et à sa déformation par la pression ne présenteraient pas de difficultés particulières et l'on pourrait obtenir un bien plus grand nombre de points expérimentaux qu'en procédant par les isothermes; c'est la méthode qu'il faudra suivre il me semble, si l'on veut pousser plus loin l'étude des questions qui ont été traitées dans le présent Mémoire, surtout celles relatives au cas où les pressions intérieures sont très faibles.

---

avec l'hydrogène, l'azote et l'acide carbonique, les nombres 273°,039, 273°,086, 273°,040.

Pour l'azote le résultat est pour ainsi dire identique avec celui auquel est arrivé M. D. Berthelot, dans son beau travail sur le thermomètre à gaz (également avec les nombres de M. Chappuis) par la considération du coefficient β limite.

La moyenne des trois résultats qui précèdent 273°,055 diffère peu de celle (273°,079) adoptée par M. D. Berthelot.

Toutefois, lorsqu'il s'agit de pressions aussi minimes que doit l'être celle de l'hélium, pour des pressions extérieures modérées, leur détermination paraît presque impossible, car même en prenant pour échelle des températures absolues celle fournie par ce gaz, de beaucoup le plus parfait que nous connaissions, les pressions intérieures pourront être de l'ordre de grandeur des erreurs provenant de l'évaluation même des températures absolues.

Mais la même échelle de températures pourra être suffisante pour la détermination des pressions intérieures des autres gaz, même pris sous des pressions extérieures faibles, voisines, par exemple, de la pression normale, elle pourra même être suffisante pour l'étude de l'hélium lui-même, si ce gaz est pris sous une pression extérieure assez considérable pour que sa pression intérieure devienne assez notable.

Malheureusement, pour fouiller plus à fond ces questions, et aborder l'étude de quelques desiderata que j'ai signalés, il faudrait un ensemble de données numériques que la science ne possède pas encore, et dont la détermination expérimentale n'est pas sans présenter de grosses difficultés.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES ACTIONS ENTRE MOLÉCULES;

PAR M. MARCEL BRILLOUIN.

---

1. Je me suis attaché depuis longtemps à l'étude *théorique* des propriétés *mécaniques* d'une matière constituée par un très grand nombre de grains, ou molécules, identiques entre eux, soit isotropes, soit anisotropes, soit immobiles dans une position d'équilibre, soit agités par l'action d'un milieu homogène et d'agitation moyenne

uniforme, soit en mouvement de translation en tous sens. Une telle constitution fournit une représentation, à mon avis imposée par l'observation, des solides et des fluides réels qui mérite d'être poursuivie dans ses détails. De nombreux travaux ont déjà été publiés sur ces mêmes questions au cours du dernier siècle, mais à un point de vue un peu différent de celui que j'ai adopté. Le point de vue newtonien qui dominait à la fin du XVIIIe siècle et au commencement du XIXe siècle céda le pas au pur mécanisme au milieu du XIXe siècle, jusqu'à ce qu'on se soit aperçu, vers la fin du XIXe siècle, que chocs et actions à distance jouaient chacun leur rôle dans les phénomènes mécaniques présentés par les corps naturels, et même ne suffisaient pas à fournir une explication de quelques-uns d'entre eux (hystérèse). Abandonnant tout exclusivisme fondé sur des préférences de sentiment *a priori* pour telle ou telle conception cosmogonique, les physiciens n'hésitèrent pas à introduire à la fois dans les théories les actions à distance et les chocs. Les grains qui se choquent ont perdu leur caractère d'impénétrabilité absolue; il ne s'agit plus, comme pour Bernoulli ou les philosophes interprètes de Clausius, de regarder les molécules comme identiques à des sphères pleines; les physiciens n'ignorent pas, depuis Kirchhoff et Bunsen, qu'une molécule ou un atome comporte un très grand nombre de libertés internes, et peu importe à cet égard qu'on les suppose exclusivement mécaniques, comme autrefois, ou principalement électromagnétiques. Ce qui importe, c'est l'existence de toute une classe de phénomènes qui dépendent surtout de l'existence de la molécule entière, sans fractionnement de celle-ci en atomes ou en électrons. Ce sont ces phénomènes dont je m'occuperai dans une série de Mémoires résumant les Leçons que j'ai faites depuis plusieurs années, principalement depuis 1907, au Collège de France.

Ici, comme dans la plupart de mes autres recherches,

je prendrai comme point de départ les notions les plus générales que les phénomènes connus nous imposent, et j'en examinerai aussi exactement que je pourrai les conséquences théoriques ; s'il y a lieu, je mentionnerai les analogies avec la réalité ; si ces analogies sont tout à fait bonnes, on pourra songer à des comparaisons numériques ; mais je ne chercherai point à faire cadrer de force théorie et expériences par des arguments de la dernière heure. C'est tout le contraire du point de vue de la plupart des Mémoires de physico-chimie, où chacun établit des lois en se contentant d'une médiocre concordance de bonnes mesures avec les aperçus théoriques les plus sommaires, ou de théories assez correctes avec des mesures d'une insuffisante précision. On ne saurait croire quelle somme prodigieuse de travail a été employée depuis 50 ans à des calculs numériques pour comparer, avec ou sans idée préconçue, les propriétés mesurées d'une foule de corps à leur constitution chimique ; il faut avoir cédé soi-même à cet entraînement pour savoir combien a été faible le rendement de ce travail énorme. Pendant que d'autres accumulent des documents expérimentaux précis, je me suis proposé d'examiner quelles ressources fournissent un petit nombre d'hypothèses simples pour l'explication des phénomènes connus, quels phénomènes inconnus elles conduisent à soupçonner ; et cela, de manière à voir toujours clairement de quoi dépendent les résultats obtenus, ce qui permettra de trouver facilement où, sinon comment, les hypothèses initiales doivent être retouchées pour avoir une meilleure concordance entre leurs conséquences et les faits.

2. Hypothèse moléculaire. — L'hypothèse moléculaire a encore souvent, dans les Ouvrages sur l'élasticité, la signification étroite que lui avaient donnée les géomètres du commencement du xixe siècle : points maté-

riels tous identiques à champ d'action isotrope, indépendant de la présence des points matériels voisins. Et l'on sait que les conséquences qu'en avaient tirées les géomètres pour les coefficients d'élasticité des cristaux ou même des corps isotropes ne sont pas conformes à l'expérience. Il n'est pas inutile d'examiner ce point d'un peu près.

L'identité des divers points matériels n'est généralement pas énoncée explicitement; elle est introduite implicitement au moment où l'on suppose que les déplacements de tous les points matériels sont donnés par *un seul groupe* de trois équations linéaires; or, s'il y a des points de différente nature, distribués régulièrement, la déformation du groupement élémentaire le plus simple de points différents ne doit pas être supposée identique à la déformation que les points géométriques coïncidants subiraient par suite de la déformation générale. La variété de nature des points matériels augmente le nombre des libertés et des quantités nécessaires pour définir la déformation; on verra l'importance de cette remarque.

Dans les théories du début du XIXe siècle, les points sont donc tous identiques. Ils sont isotropes. Ils ont un champ de force newtonien, c'est-à-dire que l'action mutuelle de deux d'entre eux ne dépend que d'eux seuls et ne change pas si d'autres points sont introduits auprès d'eux. Cela exclut l'hypothèse d'une action transmise par un milieu, car il faudrait supposer au milieu et aux molécules qu'on y introduit des propriétés bien particulières pour que la transmission des actions à travers la molécule soit la même qu'à travers le milieu dont elle a pris la place. Je reviendrai sur ce point.

Avec ces molécules isotropes identiques, les géomètres ont cru pouvoir construire des cristaux, même dépourvus de toute symétrie; c'est une idée qui nous semble aujourd'hui étrange et qui provient de ce qu'ils ne songeaient qu'au milieu indéfini, auquel cas l'homogénéité suffit à

l'équilibre, et qu'ils se préoccupaient peu de la nécessité d'obtenir l'équilibre *à l'état naturel*, c'est-à-dire sans actions superficielles et sans forces élastiques intérieures. De même, Laplace et Gauss croyaient pouvoir construire le liquide, toujours isotrope malgré ses déformations, à l'aide de tels grains en équilibre. Il me paraît évident qu'on ne peut construire avec des grains isotropes identiques en repos dans l'état naturel que les réseaux qu'on obtient en entassant régulièrement des sphères égales, c'est-à-dire le cube, l'octaèdre, le décaèdre et le dodécaèdre, comme nous le verrons plus loin. Les réseaux moins symétriques ne peuvent être obtenus que par des grains identiques non isotropes ou par des grains isotropes de plusieurs espèces.

3. Actions mutuelles des molécules. — Dans la plupart des théories mécaniques, la nécessité de commencer par les tentatives les plus simples a conduit à traiter les molécules comme mécaniquement isotropes, même lorsqu'une partie de leurs propriétés révèle une anisotropie marquée. Dans la théorie cinétique des gaz en particulier, la simplicité a été d'abord poussée à l'extrême en traitant les molécules comme des billes pleines, n'agissant les unes sur les autres qu'au choc. Le progrès des mesures a conduit à traiter les molécules comme s'attirant en outre jusqu'à des distances peu supérieures au rayon des sphères pleines impénétrables. Mais il n'a nullement été nécessaire, jusqu'à présent, d'invoquer l'anisotropie moléculaire pour expliquer aucun des phénomènes *mécaniques* présentés par les gaz; on en parle seulement à propos des chaleurs spécifiques, pour augmenter le nombre des libertés d'une molécule, mais sans préciser ni la nature, ni la grandeur de l'anisotropie. Ce n'est point un argument en faveur d'une isotropie réelle de chaque molécule; c'est que les phénomènes étudiés ne révèlent

que la partie isotrope *en moyenne* des actions mutuelles, grâce à l'agitation et aux rotations des molécules. J'examinerai ce point de théorie que les observations d'O. Lehmann rendent important de discuter.

Des propriétés des gaz il résulte que, en général, la molécule chimique se comporte comme un tout indestructible par les rencontres mutuelles dans des limites étendues de température. Chaque molécule possède un *domaine impénétrable* aux autres molécules (mais non aux électrons); ce domaine impénétrable ou difficilement pénétrable aux autres molécules est-il le même pour une molécule d'espèce donnée, quelle que soit l'espèce de la deuxième molécule? c'est ce qu'on pensait au début des théories cinétiques, quand on regardait les actions mutuelles comme se réduisant à des chocs de sphères. On regardait alors la distance des centres au moment du choc de deux molécules a et b comme égale à la somme des rayons r_a, r_b de ces molécules, sans s'apercevoir combien ce point de vue (addition des rayons) différait de celui qu'on adoptait avec la notion de volume moléculaire à l'état liquide (addition des volumes). Les propriétés individuelles d'une molécule sont trop noyées dans les moyennes pour qu'on puisse regarder cette addition des rayons moléculaires comme ayant une signification claire et conforme à l'expérience. Bornons-nous à ce qui paraît certain. Les propriétés des gaz, d'accord avec l'énorme résistance des solides à la compression nous forcent à admettre que les actions mutuelles de deux molécules, lorsque la distance devient suffisamment petite, équivalent à des répulsions intenses et rapidement croissantes pour de petites diminutions de distance, soit jusqu'à l'infini pour une distance encore finie, soit seulement jusqu'à un maximum énorme. Comment cette distance finie dépend-elle de la nature des molécules, nous ne le savons pas jusqu'à présent, mais l'hypothèse de l'addition des rayons

n'est certainement pas très fausse; nous conserverons souvent dans le langage les expressions *diamètre ou domaine impénétrable, sans leur attribuer jamais un sens rigoureux.*

A une distance très peu supérieure au rayon du domaine impénétrable, la répulsion diminue, s'annule et se change en attraction. J'appelle *distance neutre*, la distance à laquelle l'action mutuelle de molécules isotropes est nulle; lorsque les molécules ne sont pas isotropes, la distance neutre est fonction d'un certain nombre de paramètres nécessaires pour définir les positions et orientations relatives des diverses parties des deux molécules. A en juger par les propriétés des solides, l'épaisseur de la zone de répulsion ne doit être qu'une petite fraction de la distance neutre, beaucoup moins de $\frac{1}{10}$ probablement.

Au delà de la distance neutre, l'attraction croît d'abord rapidement, atteint un maximum, puis décroît indéfiniment et tend vers la loi de Newton; c'est ce que nous pouvons supposer de plus simple si la loi est continue. Sous l'action de tractions extérieures, inférieures au maximum, deux molécules se maintiennent en équilibre *stable* à une distance inférieure à celle du maximum; aucune distance supérieure ne correspond à un équilibre stable sous l'influence de tractions extérieures constantes. On peut donc appeler *cohésion* la valeur de l'attraction maximum, et *distance d'instabilité* la distance correspondante. La ténacité des solides fragiles nous donne une idée de la cohésion, bien que le phénomène soit très complexe. Il semble bien, en outre, que la distance d'instabilité soit extrêmement proche de la distance neutre, car la variation de densité jusqu'à la rupture est extrêmement petite; l'allongement de rupture des métaux (avec striction) n'en donne aucune idée et correspond à toute autre chose.

Des molécules agitées (agitation thermique) peuvent atteindre une amplitude telle que, sans forces extérieures, la *distance neutre moyenne*, d'autant plus grande que l'agi-

tation est plus intense, finisse par devenir une distance instable ; c'est, pour deux molécules seulement, l'analogue du phénomène de la fusion : au delà d'une certaine intensité d'agitation, tout équilibre stable disparaît (nous l'examinerons plus loin). La petitesse de la dilatation linéaire de la plupart des solides jusqu'au point de fusion montre bien que la distance d'instabilité ne dépasse certainement pas de $\frac{1}{10}$ la distance neutre au repos.

Tout ce qui concerne les solides correspond à cette très petite variation de distance du rayon impénétrable au rayon d'instabilité.

Au delà du maximum d'attraction, la décroissance est d'abord lente, puis plus rapide, puis ralentie de nouveau pour se rapprocher de la loi de Newton aux grandes distances. Il y aurait là une distance à noter, celle de variation la plus rapide, qui correspond à un point d'inflexion de la courbe d'action mutuelle ; aucun phénomène ne permet actuellement d'en deviner la position ou l'inclinaison, bien qu'il se rattache probablement à l'état critique des fluides.

4. Jusqu'à quelle distance l'attraction est-elle sensible? On peut donner à cette question vague un sens précis : jusqu'à quelle distance du *point neutre* faut-il aller, pour évaluer à $\frac{1}{100}$ ou à $\frac{1}{1000}$ près, le travail des forces attractives jusqu'au point neutre. Il semble bien que cette distance ne soit qu'un très petit multiple de la distance neutre, 2 ou 3 par exemple. Empruntons à la théorie cinétique des gaz des indications d'ordre de grandeur. Les diamètres impénétrables des molécules de la plupart des gaz étudiés sont compris entre $0^{\mu},2$ et $0^{\mu},3$, les distances moyennes dans les conditions usuelles (1^{atm}, glace fondante) sont à peine décuples, et les chemins moyens centuples 30^{μ} à 40^{μ}. La théorie de la viscosité, qui s'est révélée la plus sensible aux écarts de la théorie du choc pur, est

tout entière développée en négligeant les rencontres de plus de deux molécules, et en traitant le parcours entre rencontres comme rectiligne, à l'exception d'une longueur très petite aux approches du choc. La représentation *parfaite* des phénomènes, par l'emploi de la constante de Sutherland, montre que ces hypothèses sont justifiées. Pour pouvoir négliger dans l'évaluation du travail et des déviations les rencontres de plus de deux molécules, alors que la distance moyenne de celles-ci n'atteint pas 10 diamètres impénétrables, il faut bien évidemment qu'on ait numériquement tout ce travail en s'arrêtant à bien moins de cinq distances impénétrables.

La loi des petits indices des faces dans les cristaux fournit une limite analogue, comme j'en ai fait autrefois la remarque [1].

Les caractères généraux de la loi d'action entre molécules, tels que je viens de les exposer, concordent très bien avec les propriétés des couches liquides minces étendues à la surface de l'eau, telles que les ont étudiées divers auteurs, et en particulier M. Devaux (de Bordeaux) depuis 1902. Les couches les plus minces sont monomoléculaires en épaisseur [2]. En outre, à mon avis [3], l'extension maximum, qui laisse encore le camphre mobile, correspond à peu près aux molécules écartées à la distance instable (en présence de la couche d'eau sous-jacente); l'extension minimum $\left(\frac{1}{1,2} \text{ à } \frac{1}{1,3} \text{ de la précédente}\right)$ correspond aux molécules à la distance neutre, encore sous une seule épaisseur. Les couches d'épaisseur supérieure à une molécule ne redeviennent stables en présence de

(1) M. BRILLOUIN, *Tensions superficielles et formes cristallines. Domaine d'action moléculaire* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. VI, p. 540).

(2) DEVAUX, *Journal de Physique*, 1904, p. 450.

(3) *Société de Physique*, séance du 3 mai 1912.



celles-ci que lorsque l'épaisseur est suffisante pour faire apparaître les gouttes localisées ([1]). Ce phénomène qui permet d'atteindre le plus directement les actions moléculaires mériterait une étude théorique et expérimentale approfondie; j'y reviendrai.

Aux indications précédentes une autre peut être ajoutée, comme conséquence de la possibilité de séparer l'étude de l'élasticité de celle de la gravitation et d'observer des corps homogènes à l'échelle ordinaire de nos expériences. Les actions élastiques sont dues à des forces dont la variation en fonction de la distance est beaucoup plus rapide que l'inverse du cube de la distance; avec de telles forces, en effet, on ne pourrait pas attribuer à un élément de masse d'un corps homogène une énergie indépendante de sa position dans l'intérieur du corps. Les phénomènes capillaires, qui proviennent des mêmes forces que les phénomènes élastiques, auraient un caractère tout différent de celui que nous leur connaissons; en particulier, l'ascension dans les tubes étroits dépendrait, comme l'avait vu Clairaut, de l'épaisseur de paroi des tubes et de leur nature.

Les essais de théorie moléculaire des gaz, en admettant des lois d'action en raison inverse de la cinquième puissance de la distance par Maxwell, ou d'une puissance quelconque unique (à la vérité sans domaine impénétrable), ont conduit, comme on sait, à une influence de la température sur la viscosité des gaz en désaccord avec l'expérience. On ne peut donc pas essayer utilement des lois aussi simples.

Presque tout ce qu'on a essayé de tirer de la compressibilité des fluides en passant par le viriel provient de cercles vicieux.

Remarque. — C'est seulement pour des corps de la

([1]) Devaux, *Société de Physique,* 19 avril 1912.

dimension de ceux que nous manions ordinairement, quelques millimètres cubes à quelques mètres cubes, que la distinction entre actions moléculaires et gravitation est nette. Pour l'équilibre interne et les vibrations de corps comparables aux corps célestes, il n'est nullement certain que des actions en r^{-3} ou r^{-4}, n'interviennent pas, la petitesse du coefficient qui les rend négligeables en élasticité pouvant être compensée par l'importance des masses totales en jeu. Toutefois, l'accord, au moins approché, de la pesanteur à la surface du globe avec l'attraction newtonienne sur la lune, ne semble guère laisser de place à une action en r^{-3} sensible, même pour un corps de la grosseur du globe terrestre.

5. De tout ce qui précède il résulte que les actions moléculaires peuvent être représentées par une courbe dont la figure 1 donne une idée. Pour préciser un peu plus, on peut faire appel à quelques données numériques. Dans les solides, les molécules sont très près de la distance neutre; les coefficients de compressibilité sont de l'ordre de 10^{10} à 10^{12} C. G. S., et le nombre de molécules par centimètre cube, de l'ordre de 10^{22}. Si les actions ne s'exerçaient qu'à une distance moléculaire, on en tirerait que $\frac{\partial F}{\partial r}$ est de l'ordre de 10^3 à 10^5 dynes par centimètre, F étant la force entre deux molécules à la distance r.

Les ténacités, de l'ordre de 4 à 20.10^9 C. G. S. indiquent une attraction maximum de l'ordre 10^{-4} à 10^{-5} dynes. Enfin, la constante de Sutherland, qui exprime le travail total d'attraction en degrés, varie, pour les différents gaz, de $100°$ à $400°$, ce qui, à raison de $1,75.10^{-16}$ erg par degré pour une molécule, donne de 1,75 à 7.10^{-14} erg pour le travail d'attraction.

Prenons, par exemple, pour unité de longueur $0^{\mu\mu},1$ ($=10^{-8}$ cm) et pour unité de force 10^{-6} dyne; l'unité de travail sera 10^{-14} erg. La distance neutre est alors 2 ou 3;

l'attraction maximum 10 à 100; l'inclinaison de la courbe, à la distance neutre 10 à 1000; l'aire de la courbe d'attraction 2 à 7. Vu la grandeur de l'attraction maximum,

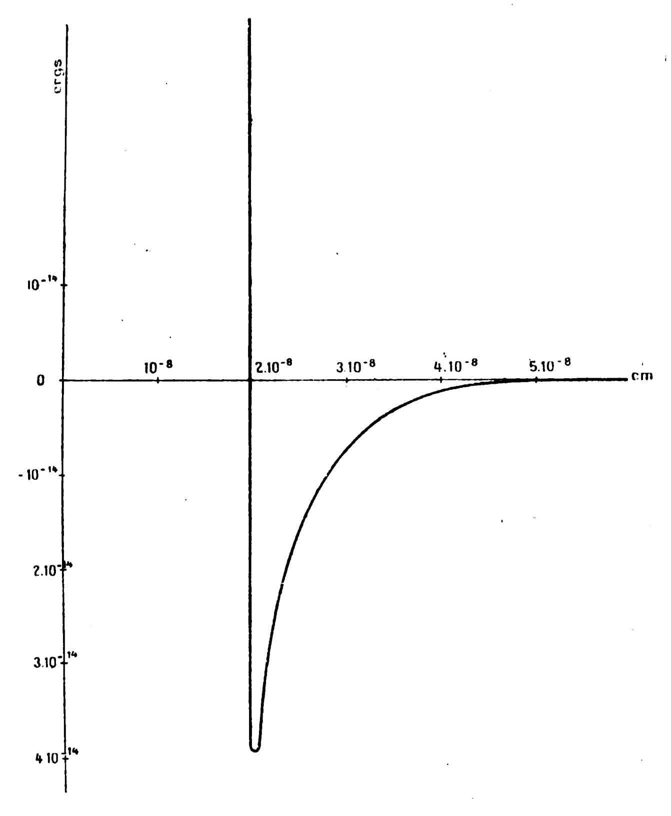


Fig. 1.

cette aire correspond bien à une très rapide décroissance de l'attraction avec la distance. C'est d'après ces indications que la courbe a été dessinée, mais avec une valeur probablement exagérée pour la constante de Sutherland, et, par conséquent, pour l'étendue du domaine d'attraction.

Remarque. — L'attraction newtonienne entre deux molécules d'hydrogène, de masse $2,8.10^{-24}$ gramme ne serait, à la distance 2.10^{-8} centimètre, que $6,7.10^{-8}\left(\frac{2,8.10^{-24}}{2.10^{-8}}\right)^2$ ou 13.10^{-40} dyne, et le travail d'attraction newtonienne jusqu'au contact 25.10^{-48} erg environ. Ces chiffres montrent bien dans quelle prodigieuse mesure les attractions moléculaires l'emportent sur l'attraction newtonienne.

6. C'était une des opinions les plus en faveur parmi les géomètres du XVIIIe et du début du XIXe siècle, que l'attraction était inhérente à la matière et la répulsion d'origine thermique. Mais, depuis que nous avons acquis la notion du zéro absolu et que les expériences de Kamerlingh-Onnes en ont tant approché, il est impossible de douter que les molécules possèdent encore au zéro absolu un domaine impénétrable. *Le caractère complexe de la loi d'action, tel qu'il vient d'être décrit, subsiste donc au zéro absolu; l'agitation thermique augmente les répulsions, ou diminue les attractions, par un mécanisme qu'il faudra étudier, mais la répulsion ne disparaît pas au zéro.* Même réduite à la forme simple que je viens d'indiquer, la loi d'action dépend nécessairement de plusieurs constantes, dont quelques-unes peuvent être universelles, mais dont plusieurs sont certainement spécifiques. Je ne vois aucune raison expérimentale de regarder la loi d'action comme la somme de deux termes, l'un attractif, l'autre répulsif, ayant des constantes universelles ou spécifiques distinctes, et tels qu'on puisse espérer trouver des lois stœchiométriques simples par la considération séparée des termes attractifs et des termes répulsifs.

Ne possédant, d'autre part, aucune idée d'un caractère assez précis sur la constitution des molécules, pour en déduire une loi d'action moléculaire moins vague, et méritant quelque confiance, je conserverai dans tous les

développements théoriques l'indétermination analytique du n° 5.

Pour les liquides et les gaz, on obtient des résultats suffisants en identifiant le rayon impénétrable, le rayon neutre et le rayon d'instabilité, qu'on désigne alors d'un nom unique, *rayon moléculaire;* il reste à adopter une loi d'attraction, qu'on arrêtera brusquement au rayon moléculaire [1].

M. Gerrit Baker, après Lord Rayleigh, a proposé d'adopter une loi d'action dont le potentiel est

$$-\int \frac{e^{-qr}}{r},$$

et en a fait l'application à la théorie de la capillarité. Mais une telle force ne tend pas vers la loi de Newton aux grandes distances, puisque e^{-qr} tend vers zéro; elle est partout attractive.

7. Examinons quelques types de lois satisfaisant à des conditions très générales.

On peut, par exemple, supposer, comme on le fait souvent implicitement, que la répulsion et l'attraction correspondent à deux mécanismes distincts, mais chacun universel, et que la loi d'action est de la forme

$$\mathfrak{R}(r, \rho_1, \rho_2, \ldots) - \mathcal{A}(r_1, \alpha_1, \alpha_2, \ldots),$$

$\mathfrak{R}$ désignant la loi de répulsion et $\mathcal{A}$ la loi d'attraction; $\rho_1, \rho_2, \ldots, \alpha_1, \alpha_2, \ldots$ les constantes qui figurent dans chacune d'elles. Bien entendu, pour avoir un caractère universel, qui ne soit pas illusoire, chacune des fonctions ne doit contenir, outre la ou les constantes universelles, qu'un très petit nombre de constantes spécifiques, une pour deux molécules semblables, deux peut-être pour deux

(1) *Sur quelques caractères de cette loi attractive* (*voir* M. Brillouin, *Leçons sur la viscosité des gaz*, Livre IV, Chap. II).

différentes; et même, d'après la forme la plus habituellement essayée, ces constantes spécifiques devraient être des coefficients d'intensité.

Si, par exemple, on était assuré que la loi d'attraction soit à toute distance de la forme

$$m_1 m_2 \mathcal{A}(r),$$

m_1, m_2 étant deux coefficients spécifiques de chaque matière (comme sont les masses newtoniennes); et si l'on admettait, en outre, la relation additive pour les rayons moléculaires à la distance neutre (comme y conduit l'hypothèse simpliste qui assimile les molécules à des billes), on aurait

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(a_1) &- m_1^2 \ \mathcal{A}(a_1) = 0, \\ \mathcal{R}(a_2) &- m_2^2 \ \mathcal{A}(a_2) = 0, \\ \mathcal{R}\left(\frac{a_1+a_2}{2}\right) &- m_1 m_2 \mathcal{A}\left(\frac{a_1+a_2}{2}\right) = 0, \end{aligned}$$

quelles que soient les molécules prises deux à deux. On en déduirait, si $\mathcal{A}$ et $\mathcal{R}$ sont universelles,

$$m = C e^{-\alpha a}, \qquad \mathcal{R} = C^2 e^{-\alpha r} \mathcal{A}(r),$$

C et α étant des constantes universelles; le signe de α est imposé par la condition d'attraction à grande distance. La relation entre les distances neutres A et les coefficients m n'a aucun rapport avec la courbe bien connue de L. Meyer, des volumes atomiques en fonction des poids atomiques. Il faudrait donc supposer une relation compliquée entre les m et les poids atomiques.

De quelque façon qu'on choisisse la loi d'addition des distances neutres (volumes au lieu de rayons, etc.) et qu'on fasse croître l'attraction avec la masse de l'atome, la même difficulté se rencontre : $\frac{\mathcal{R}}{\mathcal{A}}$ *croît alors quand les masses atomiques croissent; et comme* $\frac{\mathcal{R}}{\mathcal{A}}$ *doit croître quand la*

distance diminue, les distances neutres qu'on obtient diminuent quand la masse atomique croît, ce qui (outre les ondulations) est de sens opposé à la variation réelle dans les corps d'une même famille.

Donc, *ces rayons impénétrables doivent entrer comme constantes spécifiques, distinctes des masses, dans la loi d'action moléculaire.* L'allure de la courbe de L. Meyer, avec ses singularités différentes d'une onde à la suivante, ne permet pas d'essayer une formule simple qui aurait cette loi comme conséquence. Il faudrait prendre, par exemple,

$$\mathcal{R}(r - a_{12}) - m_1 m_2 \mathcal{A}(r),$$

où les distances impénétrables figurent comme données.

8. On obtient une loi d'attraction très simple, ayant la loi de Newton comme limite, en prenant pour l'énergie

$$\mathcal{E} = -\,G\,\frac{mm'}{\alpha}\,e^{\frac{\alpha}{r}} + \text{const.},$$

d'où

$$F = -\,\frac{G\,mm'}{r^2}\,e^{\frac{\alpha}{r}} \qquad (G = 6{,}7.10^{-8}),$$

avec $\alpha > 0$ pour que la force varie plus vite que r^{-2}.

Formons, par exemple, le facteur $e^{\frac{\alpha}{r}}$, qui multiplie l'attraction newtonienne, pour la distance 3.10^{-8} cm

α..........	10^{-5}	$2{,}30.10^{-6}$	10^{-6}
$e^{\frac{10^8\alpha}{3}}$.......	10^{145}	10^{33}	$10^{14,5}$

La valeur intermédiaire donne un facteur de même ordre que celui 10^{35} indiqué par la ténacité des métaux (n° 5).

Le travail d'attraction correspondant pour des molécules de masse 3.10^{-24} (hydrogène) serait environ

$$10^{80},\quad 10^{16} \quad \text{et} \quad 10^{-37};$$

la valeur moyenne est de l'ordre de celle qu'indique la constante de Sutherland 10^{-14}.

La courbe donnée ailleurs comme résumant la discussion des constantes de Sutherland (¹) est bien représentée, vu la petitesse de l'intervalle connu, par la formule

$$\mathcal{E}_\infty - \mathcal{E} = K_1 K_2 . 1,75 . 10^{-16} . 2,4 . e^{\frac{6,2.10^{-8}}{r}} \quad \text{(ergs : mol.)},$$

K_1, K_2 étant deux constantes spécifiques comprises entre 0 et 10 des deux molécules qui s'attirent.

Mais un exposant universel dans la région des rayons impénétrables ne convient qu'à la conception dans laquelle la loi d'attraction serait universelle, au coefficient près, et la loi de répulsion pourrait être une fonction universelle (extrêmement rapide) de l'excès de la distance sur le rayon impénétrable, $(r - a)$.

On peut imaginer diverses formes un peu plus complexes donnant à la fois l'attraction et la répulsion

$$\mathcal{E} = \frac{Gmm'}{2\alpha} \frac{\left(e^{\frac{\alpha}{r}} - e^{\frac{\alpha}{a}}\right)^2}{e^{\frac{\alpha}{a}} - 1} + \text{const.},$$

$$F = -\frac{Gmm'}{r^2} \frac{e^{\frac{\alpha}{r}}\left(e^{\frac{\alpha}{r}} - e^{\frac{\alpha}{a}}\right)}{1 - e^{\frac{\alpha}{a}}},$$

α et a étant positifs. Cette énergie $\mathcal{E}$ a un minimum pour $r = a$ (distance neutre); elle croît indéfiniment de $r = a$ à $r = 0$; il n'y a pas de domaine rigoureusement impénétrable.

La formule $(c > b)$

$$\mathcal{E} = -\frac{Gmm'}{\alpha}\left(1 - \frac{c}{r}\right)\left(e^{\frac{\alpha}{r-b}} - 1\right) + \text{const.},$$

$$F = -\frac{Gmm'}{\alpha}\left\{\frac{c}{r^2} - e^{\frac{\alpha}{r-b}}\left[\frac{c}{r^2} - \left(1 - \frac{c}{r}\right)\frac{\alpha}{(r-b)^2}\right]\right\}$$

(¹) M. Brillouin, *Viscosité des fluides*, Livre IV, Chap. II, p. 117.

donne la loi de Newton à grande distance

$$F = -G\frac{mm'}{\alpha}\frac{\alpha}{(r-b)^2}+\ldots \text{ (attr.)},$$

et la distance impénétrable b; la distance neutre est donnée par

$$1-\frac{\alpha}{c}\frac{r(r-c)}{(r-b)^2} = e^{-\frac{\alpha}{r-b}}.$$

Comme $\frac{\alpha}{r-b}$ est très grand pour cette distance neutre, le second membre est très petit, et l'on a

$$1-\frac{\alpha}{c}\frac{r(r-c)}{(r-b)^2} = \varepsilon,$$

ε très petit positif.

Il convient de prendre $b-c$ petit par rapport à b, et $r-c$ sera évidemment petit par rapport à $b-c$, d'où

$$r_m = c+\left(1-e^{-\frac{\alpha}{c-b}}\right)\frac{(c-b)^2}{\alpha}+\ldots.$$

Exemple :

$$\alpha = 2{,}30.10^{-7}, \qquad c-b = 10^{-8},$$
$$e^{\frac{\alpha}{c-b}} = 10^{-10}, \qquad r-c = \frac{1}{23}(c-b).$$

Même avec cette valeur relativement énorme de $c-b$, on peut se contenter de

$$r_m = c+\frac{(c-b)^2}{\alpha}.$$

A titre de curiosité, je donne ici quelques valeurs numériques qui me semblent correspondre à des valeurs d'ordre à peu près acceptable pour les constantes.

Dans le Tableau I, il n'y a pas de domaine rigoureusement impénétrable. Dans le Tableau II, la distance impénétrable est extrêmement voisine de la distance neutre,

et un petit changement de l'exposant α conserve à peu près la même valeur au travail maximum d'attraction.

Les Tableaux III et IV, comparés à I, montrent quel énorme changement produit un petit changement de α. Les Tableaux V et VI montrent l'effet d'un changement minime de α et de c, par rapport au Tableau II :

$$\frac{\mathrm{G}mm'}{\mu\mu'} = 6,7.10^{-8}\left(\frac{1}{7}\times 10^{-23}\right)^2 = 0,139.10^{-54}.$$

TABLEAU I.

$b = 0,$ $c = 200.10^{-10},$

$\alpha = 0,8.2,3026.10^{-6},$ $\frac{\mathrm{G}mm'}{\alpha\mu\mu'} = 7,55.10^{-50}.$

$10^{10}.r.$	$\frac{\mathcal{E}}{\mu\mu'} = \frac{\mathrm{G}mm'}{\alpha\mu\mu'}\left(1-\frac{c}{r}\right)\left(e^{\frac{\alpha}{r}}-1\right)$
0	$-\infty$
50	$-2,27.10^{109}$
100	$-7,55.10^{30}$
150	$-5,05.10^{3}$
200	0
200 (1 + 0,0109...)	$+3,1\ .10^{-12}$ (max.)
210	$5,1\ .10^{-13}$
220	$1,71.10^{-14}$
230	$4,9\ .10^{-16}$
250	$1,5\ .10^{-18}$
300	$8,7\ .10^{-24}$
500	$4,5\ .10^{-34}$
1 000 (1 μμ)	$6\ .10^{-42}$
2 000	$6,8\ .10^{-46}$
10 000	$3,9\ .10^{-49}$

TABLEAU II.

$b = 200.10^{-10}$, $c = 210.10^{-10}$,

$\alpha = 0,4.2,3026.10^{-7}$, $\dfrac{\mathrm{G}mm'}{\alpha\mu\mu'} = 151.10^{-50}$.

$10^{10}.r.$		$\dfrac{\mathfrak{C}}{\mu\mu'} = \dfrac{\mathrm{G}mm'}{\alpha\mu\mu'}\left(1 - \dfrac{c}{r}\right)\left(e^{\frac{\alpha}{r-b}} - 1\right).$
200	(b)	$-\infty$
205		$-3,78\ .10^{30}$
209		$-2,38\ .10^{-9}$
210	(c)	0
210,109		$7,1\ .10^{-12}$ (max.)
211		$1,8\ .10^{-14}$
212		$3,7\ .10^{-17}$
213		$2,16\ .10^{-19}$
214		$1,14\ .10^{-21}$
215		$1,11\ .10^{-23}$
216		$4,3\ .10^{-25}$
217		$1,6\ .10^{-26}$
218		$9,1\ .10^{-28}$
219		$7,25\ .10^{-29}$
220		$7,20\ .10^{-30}$
230		$2,81\ .10^{-36}$
240		$1,89\ .10^{-39}$
250		$2,42\ .10^{-41}$
300		$1,985.10^{-44}$
500		$1,80\ .10^{-47}$
1 000	($1\mu\mu$)	$2,57\ .10^{-48}$
2 000		$9,05\ .10^{-49}$
10 000		$1,31\ .10^{-49}$

TABLEAU III.

$b = 0,$ $c = 200.10^{-10},$

$\alpha = 2,30.10^{-5,7} = 2,30.2.10^{-6},$ $\frac{Gmm'}{\alpha\mu\mu'} = 2,85.10^{-50}.$

$10^{10}.r$ (cm).	$\frac{\mathcal{C}}{\mu\mu'} = \frac{Gmm'}{\alpha\mu\mu'}\left(1 - \frac{c}{r}\right)\left(e^{\frac{\alpha}{r}} - 1\right).$
0	$-\infty$
50	$-8,6 .10^{350}$
100	$-5,7 .10^{150}$
150	$-1,9 .10^{83}$
200	0
$200\left(1 + \frac{2}{230}\cdots\right)$	$2,47.10^{47}$ (max.)
210	$2,16.10^{44}$
220	$1,63.10^{40}$
230	$3,7 .10^{36}$
250	$5,7 .10^{29}$
300	$3,8 .10^{16}$
500	$1,71.10^{-10}$
1 000 (1μμ)	$2,3 .10^{-30}$
1 500	$1,5 .10^{-36}$
2 000	$2,6 .10^{-40}$
10 000	$2,75.10^{-48}$

TABLEAU IV.

$b = 0,$ $c = 200.10^{-10},$

$\alpha = 2,30.10^{-6},$ $\frac{Gmm'}{\alpha\mu\mu'} = 5,7.10^{-50}.$

$10^{10}.r$ (cm).	$\frac{\mathcal{C}}{\mu\mu'} = \frac{Gmm'}{\alpha\mu\mu'}\left(1 - \frac{c}{r}\right)\left(e^{\frac{\alpha}{r}} - 1\right).$
0	$-\infty$
50	$-17 .10^{150}$
100	$-11,4 .10^{50}$
150	$-7,6 .10^{16}$
200	0
$200\left(1 + \frac{2}{230}\right)$	$4,95.10^{-2}$ (max.)
210	$1,08.10^{-3}$
220	$1,3 .10^{-5}$
230	$2,35.10^{-7}$
250	$1,14.10^{-10}$
300	$3,82.10^{-17}$
500	$3,42.10^{-30}$
1 000 (1μμ)	$4,56.10^{-40}$
1 500	$2,34.10^{-33}$
2 000	$5,1 .10^{-35}$
10 000	$5 .10^{-49}$

TABLEAU V.

$b = 200.10^{-10}$, $c = 210.10^{-10}$,

$\alpha = 2{,}30.10^{-7}$, $\dfrac{\mathrm{G}mm'}{\alpha\mu\mu'} = 5{,}7.10^{-49}$.

$10^{10}.r$ (cm).	$\dfrac{\mathcal{E}}{\mu\mu'} = \dfrac{\mathrm{G}mm'}{\alpha\mu\mu'}\left(1-\dfrac{c}{r}\right)\left(e^{\frac{\alpha}{r-b}}-1\right)$.
200	$-\infty$
210	0
$210+\frac{1}{23}$	$4{,}34.10^{47}$ (max.)
211	$2{,}14.10^{40}$
212	$1{,}07.10^{33}$
213	$6{,}4\ .10^{26}$
214	$2{,}7\ .10^{21}$
215	$6{,}6\ .10^{16}$
216	$4{,}75.10^{12}$
217	$1{,}16.10^{8}$
218	$6{,}5\ .10^{5}$
219	$9{,}4\ .10^{2}$
220	$2{,}6$
230	$9{,}9\ .10^{-17}$
240	$7{,}1\ .10^{-25}$
250	$9{,}36.10^{-30}$
300	$1{,}7\ .10^{-39}$
500	$7{,}04.10^{-46}$
1000 ($1\mu\mu$)	$7{,}6\ .10^{-48}$
1500	$2{,}41.10^{-48}$
2000	$1{,}31.10^{-48}$

TABLEAU VI.

$$b = 200.10^{-10}, \qquad c = 201.10^{-10},$$

$$\alpha = 2,30.10^{-7}, \qquad \frac{\mathrm{G}mm'}{\alpha\mu\mu'} = 5,7.10^{-49}.$$

$10^{10}.r$ (cm).	$\dfrac{\mathcal{E}}{\mu\mu'} = \dfrac{\mathrm{G}mm'}{\alpha\mu\mu'}\left(1-\dfrac{c}{r}\right)\left(e^{\frac{\alpha}{r-b}}-1\right).$
200	$-\infty$
201	0
$201 + \dfrac{1}{2300}$	$4,56\ .10^{945}$ (C. G. S.)
202	$0,285.10^{500}$
203	$5,7\ .10^{284}$
205	$1,14\ .10^{150}$
210	$2,45\ .10^{50}$
220	4,9
250	$11,4\ .10^{-30}$
300	$1,9\ .10^{-39}$
500	$7,25\ .10^{-46}$
1000 ($r = 1\mu\mu$)	$7,6\ .10^{-48}$
1500 ($1\mu\mu,5$)	$2,42\ .10^{-48}$
2000 ($2\mu\mu$)	$1,31\ .10^{-48}$

Cette dernière valeur, à environ 10 distances neutres, est seulement double de celle que donnerait l'attraction universelle.

Dans tous ces Tableaux, G est la constante de l'attraction universelle $6,7.10^{-8}$ (C. G. S.), μ, μ' sont les masses moléculaires (molécules-grammes) de la Chimie. Aucune des constantes b, c, α ne peut, d'ailleurs, être une constante universelle. Pour b et c, qui correspondent aux dimensions de la molécule, cela est évident; et pour α, cela est rendu très probable par le fait bien connu que l'énergie aux distances moléculaires n'est pas proportionnelle au produit des masses moléculaires.

Cette dernière forme proposée pour l'énergie présente bien les caractères essentiels pour une loi d'action moléculaire, d'après les paragraphes précédents. Lorsque deux molécules sont abandonnées à elles-mêmes, sans vitesse initiale, elles ne peuvent se rapprocher à une distance

moindre que c; et lorsqu'elles sont lancées, quelle que grande que soit leur vitesse initiale, elles ne peuvent se rapprocher à moins de b.

Je rappelle que cette valeur infinie de l'énergie répulsive, créant un domaine *rigoureusement* impénétrable, exclut les actions chimiques ; pour obtenir celles-ci, il faut nécessairement compliquer la loi d'action et remplacer l'asymptote par un sommet très aigu, en deçà duquel se présentent de nouvelles variations.

9. Les considérations qui précèdent sont, au moins qualitativement, applicables aux molécules des corps simples monoatomiques ; mais que dire des molécules à plusieurs atomes, comme celles de l'hydrogène, ou des atomes à plusieurs valences, comme celui du carbone? Que dire des molécules de corps composés? En se bornant aux seules propriétés mécaniques, l'existence de cristaux à faible symétrie montre que l'isotropie n'est pas générale ; plus la température est basse — plus l'agitation thermique est faible — plus l'anisotropie moléculaire prend d'importance ; *car, pour les corps polymorphes, les variétés cristallines stables aux plus basses températures sont les moins symétriques.*

Donc, au zéro absolu, la distance neutre dépend de la position et de l'orientation relatives des molécules. Quels caractères généraux peut-on attribuer à l'énergie mutuelle de deux molécules ?

Le géomètre peut être tenté de procéder par voie de généralisation *dynamique* et de s'arrêter dès les premières étapes ; mais rien ne prouve que la généralisation la plus simple aux yeux du géomètre soit celle qui correspond aux faits naturels. Le physico-chimiste, dont l'imagination est d'ordinaire exclusivement verbale ou arithmétique, tout au plus géométrique, tire de quelques faits très particuliers une interprétation géométrique tout à fait simple, addition des volumes atomiques, par exemple ;

par un choix convenable des températures de comparaison, il arrive à étendre son interprétation hypothétique à un assez grand nombre de corps; puis il se voit forcé de tenir compte de changements, attribués aux différents types de composés et rattachés aux formules de constitution. Finalement, divers auteurs ont adopté des règles, on ne saurait dire des lois, très différentes pour tirer les volumes moléculaires de la constitution chimique des molécules en attribuant à chaque atome ou liaison une valeur définie, et ces règles comptent autant de succès les unes que les autres. Si différentes qu'elles soient et quelques retouches que leur forme simple primitive exige pour s'adapter à peu près complètement aux faits, elles offrent certains caractères communs assez étendus pour nous être utiles; mais elles restent trop arbitraires pour nous renseigner complètement.

10. Les comparaisons faites à l'état liquide, ou en solution, ne nous renseignent nullement sur les distances d'équilibre; pour bien faire, il faudrait des mesures à l'état solide, au zéro absolu dans le vide; celles-ci fourniraient des valeurs un peu trop petites, en raison de l'influence attractive des molécules éloignées. A défaut de mesures au zéro absolu, les volumes moléculaires à l'état solide sont les seuls sensiblement indépendants de l'agitation moléculaire, les seuls qui nous renseignent sur les distances neutres, au moins approximativement, eu égard à la faible dilatation des solides.

A ce titre les résultats de Le Bas sur 18 paraffines normales de $C_{11}H_{24}$ à $C_{35}H_{72}$, à leur point de fusion, sont particulièrement intéressants. Leur volume moléculaire est très bien représenté en attribuant à $H(=1^g)$ un volume $2^{cm^3},970$, et à $C(=12^g)$ un volume $4 \times 2,970 = 11,880$.

On en a conclu que chaque valence occupe le même volume; ce qui n'a pas un sens très clair au point de vue dynamique.

D'autre part, Sollas [1], et Barlow et Pope [2] ont obtenu des concordances curieuses relatives aux volumes moléculaires et aux paramètres cristallins en représentant les atomes par des sphères de volume proportionnel à la valence minimum, bien que peut-être légèrement croissant avec le poids atomique.

Malheureusement la simplicité de ces résultats n'est qu'apparente. — D'abord, pour obtenir des relations simples entre les formes cristallines et les paramètres de composés dérivés les uns des autres, les auteurs usent largement du droit de changer les axes de références des observateurs et de changer les rapports des paramètres en multipliant par 2, 3 et jusqu'à $\frac{4}{9}$ (triphénylméthane), ce qui n'est déjà plus très simple. Mais surtout, « le volume absolu des sphères d'influence atomique peut changer considérablement d'un composé à un autre; ainsi la benzine a un volume moléculaire solide 77,4, et la benzine tétrabromée 130,2; l'interprétation adoptée (B. et P., p. 1679), est que la sphère d'influence du carbone est toujours 4 fois celle de l'hydrogène ou du brome, mais que toutes sont $\frac{130,2}{77,4}$ fois plus grandes dans le deuxième corps que dans le premier ».

Autant avouer qu'il ne reste presque rien de l'hypothèse proposée, si l'on ne fournit pas de règle liant la valeur absolue du volume à la nature du composé; et, pour la benzine et la benzine tétrabromée, il n'y a pas de changement de constitution à invoquer.

11. Dans le cas des composés minéraux, la difficulté est bien autre ! L'oxyde de cuivre Cu^2O et l'oxyde Cu^2O^2 ont, d'après Schröder, même volume moléculaire, et Schröder en conclut que chaque atome d'oxygène occupe dans le premier un volume 2 « stères », et dans le deuxième un volume 1 « stère ». Le volume occupé par un atome

---

(1) *Proc. Roy. Soc.*, 1898.

(2) *Trans. Chem. Soc.*, 1906 (*voir* p. 1723 et suiv.).

serait toujours n « stères », n variable suivant la liaison et le « stère » une unité fixe de volume atomique.

C, H, O′, $\frac{1}{2}$O″ valent chacun 1 stère. Et en partant d'une telle hypothèse, il trouve, lui aussi, en Chimie organique d'assez nombreuses régularités ; à vrai dire, le stère (à l'état liquide) doit être pris un peu plus grand pour les éthers que pour les acides gras, et pour les acides que pour les carbures d'hydrogène.

Regardons d'un peu plus près, et pour cela comparons entre eux les fluorures, chlorures, bromures, iodures et cyanures métalliques solides. Les données contenues dans le *Memento du chimiste* (Haller-Girard, 1907) permettent de dresser les Tableaux suivants de volumes moléculaires.

Volumes moléculaires.

	Na.	Ag.	Tl.	AzH⁴.	K.	Rb.
Fl......	15,2	»	»	»	»	»
Cl......	21,7	26,1	34,2	35,2	37,4	55
Br......	»	29,4	37,9	41,4	44,5	59,5
I.......	»	41,4	»	59,4	54,2	67
Cy......	»	»	»	»	42,3	»

	Va.	Pb.	Sr.	Zn.	Ca.	Cd.	Hg.	Hg^2.	Cu^2.
Fl^2......	»	29,7	29,5	»	40,8	25,1	»	»	»
Cl^2......	38	48	»	49,6	49,5	50,7	50,2	70,8	53,7
Br^2.....	»	55,7	62,3	62,0	60	56,7	61	138	61
I^2......	»	76	77,5	68,1	»	80	73,4	85,8	86,5
Cy^2.....	»	»	»	»	»	»	67	»	»

	Sb.	As.	K.	Va.
Fl^3........	»	48,3	»	»
Cl^3........	75,5	82,3	»	52,5
Cl^4........	»	»	»	104
Cl^5........	128,5	»	»	»
Br^3........	85,7	86,2	»	»
I^3.........	104	96,5	120	»

Sur ce Tableau on reconnaît de suite combien la notion de « stère », introduite par Schröder en 1878 et utilisée sous une forme transformée par Barlow et Pope, est illusoire. Les volumes moléculaires dans une même colonne devraient être les mêmes, pour que cette notion ait un sens

Loin de là, pour un métal, le volume moléculaire augmente rapidement du fluorure au chlorure, lentement du chlorure au bromure, rapidement du bromure à l'iodure; ceci est très visible sur un graphique où l'on prend pour abscissé le poids moléculaire de l'halogène.

La différence, aujourd'hui bien connue entre les groupements monovalents (C Az) et les atomes auxquels ils peuvent se substituer, apparaît aussi nettement; le volume moléculaire du cyanure est beaucoup plus grand que celui du chlorure, bien que le poids moléculaire soit un peu moindre. De même l'ammonium s'écarte de l'allure générale (si toutefois la densité de AzH^4I est exacte).

Les composés M Cl montrent bien un certain parallélisme; les composés MCl^2 ne présentent plus aucune régularité.

Tout ce qu'on peut dire, c'est que le volume moléculaire augmente avec le poids moléculaire de l'halogène, et (d'après le cyanogène) avec la complexité du groupement monovalent qui peut se substituer à un halogène.

Un autre résultat singulier est que le volume moléculaire des combinaisons MCl^2 dépend très peu du métal M; il en est de même, à un degré un peu moindre, pour les MBr^2 et MI^2.

Rien, dans tout cela, ne justifie l'hypothèse de Schröder.

12. *A mon avis, l'idée même d'évaluer le volume moléculaire par addition de volumes atomiques est radicalement fausse*, et toute recherche entreprise avec ce point de départ ne peut aboutir qu'à une déception, après des réussites illusoires dans les séries organiques homologues les plus simples. Il n'est pas inutile d'insister sur ce point.

Un caractère important de ces tentatives est le suivant : un volume déterminé (Le Bas) et de forme déterminée sphérique (Barlow) est attribué à chaque atome, et le solide est supposé constitué par l'entassement régulier, le plus plein, de ces sphères, *sans passer par l'inter-*

médiaire de la molécule, car dans ces édifices rien n'indique auquel des atomes voisins tel ou tel atome est plus solidement attaché.

Au lieu des groupements assez symétriques qu'adoptent Barlow et Pope, on pourrait aussi bien en choisir un très grand nombre d'autres, pourvu qu'ils contiennent le même nombre d'atomes de chaque élément, et que ces atomes soient tous contigus. Or, quand un solide se liquéfie ou se vaporise, on ne peut guère douter que la molécule s'échappe tout entière (quelquefois plusieurs molécules ensemble) et non atome par atome, comme ce genre de structure semblerait le permettre.

Ces tentatives ne prennent en considération que les domaines impénétrables des atomes, et nullement leurs champs d'action mutuelle. L'idée directrice est que chaque atome a un domaine impénétrable aux autres atomes de même nature ou de nature différente; et que le domaine physiquement impénétrable d'une molécule n'est autre que l'ensemble des domaines chimiquement impénétrables des atomes constituants.

Or la grandeur des chaleurs de formation des corps non dissociables ne permet pas de douter que les atomes d'une molécule soient liés plus solidement entre eux qu'à ceux des molécules voisines; il faudrait donc supposer que le champ d'action proprement chimique est extraordinairement intense dans un domaine extrêmement peu étendu.

Cette dernière condition n'aurait rien d'absurde en soi si elle était établie; mais les exemples déjà cités suffisent à ôter toute généralité à cette hypothèse. Pour que les deux oxydes Cu^2O et Cu^2O^2 aient même volume moléculaire, pour que parmi les dérivés halogénés de la benzine les volumes moléculaires soient si variables (B. et P.), il faut conserver la distinction entre les champs d'action chimique et les champs d'action physique notablement plus étendus et plus étalés, et dans la définition desquels interviennent des coefficients de nature très différente.

Alors le domaine physiquement impénétrable à une autre molécule résulte de la combinaison de champs d'action dont l'intensité diffère suivant la nature des atomes de même valence; la symétrie de ce domaine peut être commandée par la construction de la molécule en valences, tandis que son étendue change avec la nature des atomes constituants.

La forme du domaine neutre et par conséquent la forme cristalline peut être en relation assez directe avec la constitution de la molécule en valences; mais le volume moléculaire dépend en outre de la nature des atomes : telle serait, pour moi, l'interprétation naturelle, des résultats de Barlow et Pope.

J'examinerai, dans un prochain Mémoire, quels caractères généraux on doit attribuer aux actions mutuelles d'atomes de diverses valences.

ÉTUDE DE QUELQUES ÉQUILIBRES ENTRE LE BICARBONATE DE POTASSIUM ET LES SELS DE MAGNÉSIUM, NICKEL ET COBALT

(*suite*);

PAR M. T. NANTY [1].

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE MATHÉMATIQUE ET EXPÉRIMENTALE DES CONDITIONS DE FORMATION DES DEUX CARBONATES.

I. — DÉPLACEMENT DU POINT FIGURATIF DU SYSTÈME PENDANT LA DOUBLE DÉCOMPOSITION.

Le problème qui se pose dans la pratique consiste à obtenir à l'état de pureté, soit le carbonate simple, $CO^3Mg.3H^2O$, soit le carbonate double, $CO^3Mg.CO^3KH$.

---

(1) *Voir*, pour la première Partie, t. XXVII, p. 5.

4 H^2O. Pour cela il faut d'abord supposer connues les conditions de température et de pression dans lesquelles on se propose d'opérer : ce sera par exemple la pression ordinaire, et une certaine température T.

Il faudra ensuite construire un triangle équilatéral ABC (*fig.* 15), dans lequel on tracera la droite MN parallèle au côté AC, qui marque la frontière entre les domaines respectifs de formation du carbonate simple et du carbonate double, pour la température T.

Cette ligne frontière sera donnée immédiatement par mes expériences, si la température T est une de celles où ont été faites mes déterminations à savoir + 8°, + 15°, + 25°. S'il en était autrement, il serait facile de tracer la ligne frontière correspondant à la température T de l'expérience, en déterminant sa position, par intrapolation ou par extrapolation, à l'aide de la construction qu'indique la figure ci-dessous (*fig.* 14).

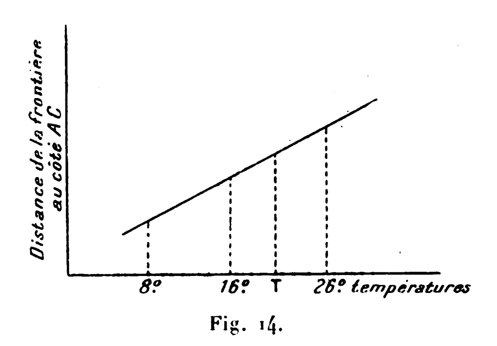


Fig. 14.

Supposons donc cette frontière tracée pour la température à laquelle on se propose d'opérer. On saura dès lors que, abstraction faite de la zone inactive, tout mélange de CO^3KH, sel de Mg et H^2O, dont la composition centésimale est figurée par un point situé à gauche de la frontière, devra donner naissance à un précipité de carbonate double; au contraire, tout mélange de ces trois corps dont la composition centésimale sera figurée par

un point situé à droite de cette frontière devra donner un précipité de $CO^3 Mg.3 H^2 O$; ou encore plus brièvement, il se fera du carbonate double si le pourcentage de $CO^3 KH$ est supérieur à celui trouvé pour la ligne frontière, et du carbonate simple s'il est inférieur.

Ainsi énoncée, la règle de formation des deux carbonates est inexacte et incomplète; nous allons la préciser en étudiant la marche du point figuratif du système dans la double décomposition qui donne le carbonate double. Supposons donc qu'à l'origine le point figuratif de la composition centésimale de la liqueur soit situé dans le domaine de formation du carbonate double. Au fur et à mesure que progresse la double décomposition, supposée isothermique, la proportion relative des trois corps primitifs dans l'ensemble qui forme leur mélange, va en se modifiant d'une façon continue. Par suite, le point figuratif de la composition du mélange ternaire, considéré isolément, décrit dans l'intérieur du triangle une certaine trajectoire.

Cette trajectoire doit se terminer, soit sur le côté AC, soit sur le côté AB (*fig.* 15), puisque nous avons vu antérieurement que la double décomposition est totale et se poursuit jusqu'à épuisement de l'un des deux sels générateurs : CO^3 KH ou sel de Mg. Si la trajectoire vient se terminer sur le côté AC (épuisement du CO^3 KH), il est bien évident que le point figuratif a cheminé successivement dans le domaine de formation du carbonate double, puis dans celui du $CO^3 Mg.3 H^2 O$. En d'autres termes, il s'est formé successivement un précipité initial de carbonate double, puis un précipité final de carbonate simple. J'ai eu très souvent l'occasion d'observer ce fait : il est pour ainsi dire normal, quand on prépare du carbonate double sans les précautions que je dirai plus loin.

Si la trajectoire du point figuratif vient se terminer sur le côté AB (*fig.* 15) (épuisement du sel de Mg), il faut

distinguer entre le cas où le terminus est situé sur le segment AM, ce qui indique une formation successive de carbonate double et de carbonate simple, et le cas où

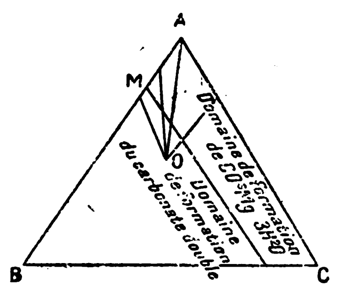


Fig. 15.

le terminus est situé sur le segment MB, ce qui indique une formation exclusive et constante de carbonate double pendant toute la précipitation.

(Pour être complet, on peut remarquer que dans le cas où les sels CO^3KH et $Mg\,Cl^2$ seraient dans des proportions entraînant exactement leur épuisement simultané, c'est-à-dire dans le cas où le point terminus coïnciderait avec le sommet C, on aurait un mélange de carbonate double et de $CO^3\,Mg.3\,H^2\,O$.)

Or, dans la pratique, puisqu'on veut avoir un produit pur et non pas un mélange, il faut éviter de se placer dans les conditions où la nature du précipité change au cours de la précipitation, ce qui donne naissance à un mélange des deux carbonates.

Il ne suffira donc pas de choisir la composition initiale de la solution de façon à situer son point figuratif dans le domaine de formation du carbonate double, tel qu'il est déterminé pour les conditions de l'expérience. Il faut encore être sûr que la trajectoire du point figuratif, pendant le cours de la double décomposition, demeure constamment dans le domaine du carbonate double. Il est

donc nécessaire de pouvoir tracer cette trajectoire. Voici comment on y arrive.

II. — TRACÉ DE LA TRAJECTOIRE.

Soient y_0, u_0, v_0, les distances initiales du point figuratif aux trois côtés du triangle (*fig.* 16).

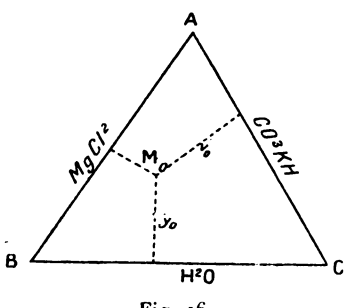


Fig. 16.

A un moment donné de la double décomposition, la solution, supposée par abstraction [1] réduite aux trois corps CO^3KH, $MgCl^2$, H^2O, a une certaine composition centésimale représentée par les nombres y, u, v, et figurée dans l'intérieur du triangle par un point M. C'est le lieu des points tels que M que nous allons chercher à déterminer.

Prenons deux axes rectangulaires (*fig.* 17), Ox et Oy, sur lesquels nous portons une abscisse $OQ'_0 = y_0$, et une ordonnée $M'_0 Q'_0 = v_0$, c'est-à-dire les poids de H^2O, et

[1] Cette abstraction est légitime, car le chlorure de potassium, né de la double décomposition et surajouté ainsi aux trois corps primitifs, n'a aucune influence sur la marche des phénomènes que nous étudions ici, comme cela résulte de nos expériences relatées à la première Partie. Ces expériences montrent en effet que la composition centésimale du mélange ternaire qui commande la nature simple ou double du carbonate formé est absolument indépendante de la présence ou de l'absence du chlorure de potassium dans la liqueur.

de CO^3KH présents au début dans la solution (nous gardons comme unité de longueur la centième partie de la hauteur du triangle équilatéral).

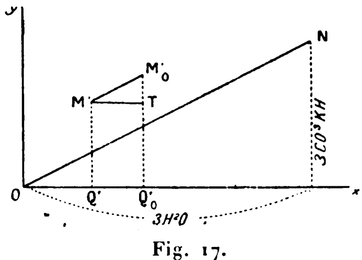


Fig. 17.

A un moment donné de la double décomposition, le poids d'eau sera représenté par exemple par une abscisse $OQ' = y$, et le poids de CO^3KH par une ordonnée $M'Q'$. La diminution de poids du CO^3KH depuis le début de la double décomposition sera donc mesurée par la différence des ordonnées M'_0T, et la diminution de poids de l'eau sera mesurée par la différence $M'T$ des abscisses.

Le point figuratif initial étant supposé dans le domaine du carbonate double, l'équation représentative de la réaction à ses débuts est

$$3\,CO^3KH + MgCl^2 + 3\,H^2O = CO^3Mg.CO^3KH.4\,H^2O + CO^2 + 2\,KCl.$$

Par suite, on a la proportion

$$\frac{M'_0T}{M'T} = \frac{3\,CO^3KH}{3\,H^2O} = \text{const.}$$

Donc le triangle $M'_0M'T$ demeure constamment semblable à lui-même; l'angle en M'_0 est donc constant et, par suite, le lieu du point M' est une droite dont le coefficient angulaire est égal à $\frac{3\,CO^3KH}{3\,H^2O}$. Donc en prenant une abscisse égale à $3\,H^2O$ ou 54 et une ordonnée égale à $3\,CO^3KH$ ou 300, on aura un point N qui, joint à l'origine O des coordonnées, donnera la direction ON.

En menant par le point M'_0 une parallèle à cette droite ON, on aura le lieu du point M'. On peut ainsi déterminer, à un moment quelconque de la double décomposition, l'ordonnée M'Q' qui représente le poids de CO^3KH présent dans la solution en même temps que le poids d'eau représenté par l'abscisse OQ'.

On peut en outre, par une construction analogue, déterminer le poids de $MgCl^2$ anhydre qui existe au même moment dans la liqueur. Ce poids est en effet représenté (*fig.* 18) par une certaine ordonnée M″Q', correspondant à la même abscisse OQ'. Le point M″ se détermine, comme précédemment le point M', en se servant du point M''_0 dont l'ordonnée représente le poids initial de $MgCl^2$ et l'abscisse OQ'_0 le poids initial d'eau contenus dans la solution. On mène une parallèle $M''_0 M''$ à la droite ON', le point N' ayant pour ordonnée $Mg Cl^2$ ou 94, et pour abscisse $3 H^2 O$ ou 54.

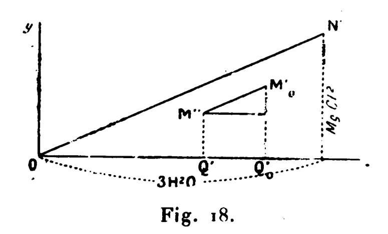


Fig. 18.

On a ainsi le moyen de déterminer graphiquement les poids d'eau de CO^3KH et de $MgCl^2$, simultanément présents dans la liqueur à un moment quelconque de la double décomposition. On n'a plus qu'à réduire ces poids en centièmes pour pouvoir déterminer la position qu'occupe à ce même moment, à l'intérieur du triangle, le point figuratif de la composition centésimale de la solution supposée réduite à ces trois corps. On peut le faire graphiquement par la construction de la figure 19.

Sur une droite Ox, on porte successivement, à partir du

point O, trois longueurs égales à OQ′, à M′Q′ et à M″Q′. Sur une autre droite quelconque Oz, inclinée d'un angle quelconque sur Ox, on prend une longueur OH égale à

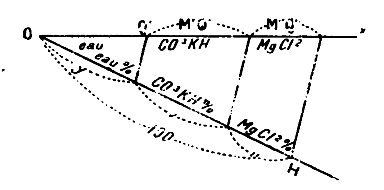


Fig. 19.

100 unités de longueur, c'est-à-dire à la hauteur du triangle équilatéral. En menant des parallèles à Hx, on détermine sur Oz trois longueurs représentant, au moment considéré de la double décomposition, les proportions centésimales respectives des trois corps dans le mélange. Ces proportions centésimales déterminent les distances, aux trois côtés du triangle équilatéral, du point figuratif du mélange à ce moment et, par conséquent, fixent la position de ce point dans le triangle.

Telle est la méthode qui permet de déterminer la position du point figuratif à un moment quelconque de la double décomposition. Cette méthode nous met donc en état de tracer point par point la trajectoire décrite par le point figuratif et, par suite, de reconnaître si cette trajectoire demeure toujours confinée dans le domaine du carbonate double ou si elle pénètre au contraire dans le domaine du $CO^3Mg.3H^2O$. Dans ce dernier cas, le tracé de la trajectoire peut être poursuivi dans ce domaine à l'aide de la même méthode, seulement il faudra prendre garde de remplacer, dans les constructions graphiques précédentes, le coefficient $3CO^3KH$ par $2CO^3KH$ et le coefficient $3H^3O$ par $2H^2O$, puisque l'équation représentative de la formation du carbonate simple est différente de

celle du carbonate double. C'est l'équation déjà écrite

$$2CO^3KH + MgCl^2 + 2H^2O = CO^3Mg.3H^2O + CO^2 + 2KCl.$$

Du reste, dans tous les cas, le tracé de la trajectoire sera singulièrement simplifié par le fait que celle-ci est, comme nous allons le voir, une ligne droite tant qu'on demeure dans l'intérieur d'un même domaine. Il suffira donc, en dehors de la position initiale du point figuratif qui est donnée, de déterminer une autre position de ce point dans les limites du même domaine pour connaître du même coup la totalité du trajet parcouru dans ce domaine et résoudre ainsi le problème pratique que nous nous sommes posé. Nous allons maintenant démontrer le caractère rectiligne de cette trajectoire.

III. — LA TRAJECTOIRE EST UNE DROITE.

Nous donnerons cette démonstration dans l'hypothèse où le point figuratif serait au début dans le domaine de formation du carbonate double.

Pour connaître le lieu décrit par le point figuratif M, nous allons chercher quelle relation unit, à chaque instant de la double décomposition, les variables y, u, v, c'est-à-dire les distances du point M aux trois côtés du triangle, distances que nous appellerons pour abréger les *coordonnées triangulaires* du point M. A cet effet, nous exprimerons les valeurs de ces coordonnées en fonction d'une certaine variable indépendante t, qui sera par exemple le poids de l'eau présente dans la solution à un instant de la double décomposition et qui sera par conséquent représenté par la longueur OQ'; cela posé, la construction de la figure 20 nous donne les proportions

$$(1) \qquad \frac{y}{t} = \frac{v}{Q'Q''} = \frac{u}{Q''Q'''}.$$

Mais $Q'Q''$ est égal par construction à l'ordonnée $M'Q'$ de la figure 17, et nous avons vu que, d'après les constructions de cette figure, on doit avoir la proportion

$$\frac{M'_0 Q'_0 - M'Q'}{OQ'_0 - OQ'} = \frac{3\,CO^3KH}{3\,H^2O},$$

où $M'_0 Q'_0$ représente le poids centésimal initial v_0 de bicarbonate et OQ'_0, le poids centésimal initial de l'eau y_0 ; nous pouvons donc écrire

$$\frac{v_0 - M'Q'}{y_0 - t} = \frac{3\,CO^3KH}{3\,H^2O};$$

d'où l'on tire

$$v_0 - M'Q' = \frac{CO^3KH}{H^2O}(y_0 - t)$$

et enfin

$$(2) \qquad M'Q' \quad \text{ou} \quad Q'Q'' = v_0 - \frac{3\,CO^3KH}{3\,H^2O}(y_0 - t).$$

Pareillement, la longueur $Q''Q'''$ de la figure 20 est égale par construction à l'ordonnée $M''Q'$ de la figure 18,

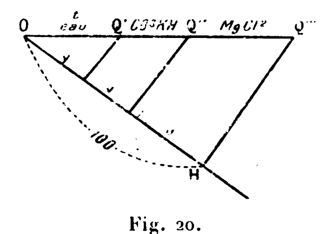


Fig. 20.

et dans cette figure nous avons vu qu'on a la proportion

$$\frac{M''_0 Q'_0 - M''Q'}{OQ'_0 - OQ'} = \frac{Mg\,Cl^2}{3\,H^2O}.$$

Ici OQ_0 est encore ce que nous venons d'appeler y_0 ; soit u_0 l'ordonnée $M''_0 Q'_0$, qui représente le poids centésimal initial de $MgCl^2$; la proportion précédente peut

s'écrire

$$\frac{u_0 - M''Q'}{y_0 - t} = \frac{MgCl^2}{3H^2O};$$

d'où l'on tire successivement

$$u_0 - M''Q' = \frac{MgCl^2}{3H^2O}(y_0 - t),$$

$$(3) \qquad M''Q' \quad \text{ou} \quad Q''Q''' = u_0 - \frac{MgCl^2}{3H^2O}(y_0 - t).$$

Portons maintenant dans les proportions (1) la valeur de $Q'Q''$ donnée par la relation (2) et la valeur de $Q''Q'''$ fournie par la relation (3). Il vient

$$\frac{y}{t} = \frac{v}{v_0 - \frac{3CO^3KH}{3H^2O}(y_0 - t)} = \frac{u}{u_0 - \frac{MgCl^2}{3H^2O}(y_0 - t)},$$

qu'on peut écrire sous une forme plus symétrique

$$(4) \qquad \frac{y}{t} = \frac{\frac{v}{3CO^3KH}}{\frac{v_0}{3CO^3KH} - \frac{y_0 - t}{3H^2O}} = \frac{\frac{u}{MgCl^2}}{\frac{u_0}{MgCl^2} - \frac{y_0 - t}{3H^2O}}.$$

Nous avons ainsi les deux relations (4), qui donnent les valeurs des coordonnées triangulaires u, v, y, du point figuratif à un instant de la double décomposition défini par la valeur de la variable indépendante t. En éliminant t entre ces deux relations, nous obtiendrons une relation entre les coordonnées triangulaires courantes u, v, y, relation qui sera l'équation de la trajectoire parcourue par le point figuratif au cours de la double décomposition.

Pour faire cette élimination, écrivons que le rapport $\frac{y}{t}$ est égal au rapport obtenu en faisant la différence des numérateurs et des dénominateurs des deux autres rapports, ce qui donne

$$(5) \qquad \frac{y}{t} = \frac{\frac{v}{3CO^3KH} - \frac{u}{MgCl^2}}{\frac{v_0}{3CO^3KH} - \frac{u_0}{MgCl^2}}.$$

D'autre part, on peut écrire

$$\frac{y}{t} = \frac{\dfrac{y}{3H^2O}}{\dfrac{t}{3H^2O}} = \frac{\dfrac{v}{3CO^3KH}}{\dfrac{v_0}{3CO^3KH} - \dfrac{y_0}{3H^2O} + \dfrac{t}{3H^2O}}.$$

En faisant encore la différence des numérateurs et des dénominateurs, on peut écrire le nouveau rapport

$$(6) \qquad \frac{y}{t} = \frac{\dfrac{y}{3H^2O} - \dfrac{v}{3CO^3KH}}{\dfrac{y_0}{3H^2O} - \dfrac{v_0}{3CO^3KH}}.$$

En égalant les deux valeurs de $\frac{y}{t}$ fournies par les relations (5) et (6), on a

$$\frac{\dfrac{v}{3CO^3KH} - \dfrac{u}{MgCl^2}}{\dfrac{v_0}{3CO^3KH} - \dfrac{u_0}{MgCl^2}} = \frac{\dfrac{y}{3H^2O} - \dfrac{v}{3CO^3KH}}{\dfrac{y_0}{3H^2O} - \dfrac{v_0}{3CO^3KH}}$$

ou

$$(8) \qquad \begin{aligned} &\frac{1}{MgCl^2}\left(\frac{v_0}{3CO^3KH} - \frac{y_0}{3H^2O}\right)u \\ &+ \frac{1}{3CO^3KH}\left(\frac{y_0}{3H^2O} - \frac{u_0}{MgCl^2}\right)v \\ &+ \frac{1}{3H^2O}\left(\frac{u_0}{MgCl^2} - \frac{v_0}{3CO^3KH}\right)y = 0. \end{aligned}$$

Cette équation représente une droite, puisqu'elle est de la forme

$$Mu + Nv + Py = 0.$$

On a vu, en effet, précédemment, qu'en remplaçant les coordonnées triangulaires u, v, y du point M par ses coordonnées rectangulaires x et y rapportées à la base et à la hauteur du triangle (*voir* détermination de la zone inactive, p. 56, t. XXVII), on a l'équation

$$\sqrt{3}(N - M)x + (M + N - 2P)y - (M + N)h = 0.$$

IV. — LE POINT DE CONCOURS DES TRAJECTOIRES.

Il est donc établi que la trajectoire du point figuratif est une droite; mais on peut voir, en outre, que toutes les trajectoires passent nécessairement par un même point. En effet, l'équation (8) est satisfaite, si l'on y remplace les coordonnées triangulaires courantes

u par $K \times MgCl^2$,
v par $K \times 3CO^3KH$,
y par $K \times 3H^2O$,

K ayant du reste une valeur absolument quelconque. Or, ces trois valeurs représentent les coordonnées d'un point intérieur au triangle équilatéral, point dont les coordonnées u', v', y' satisferaient aux relations

$$\frac{u'}{MgCl^2} = \frac{v'}{3CO^3KH} = \frac{y'}{3H^2O} = \frac{h}{3CO^3KH + 3H^2O + MgCl^2} = k.$$

Puisque les coordonnées de ce point satisfont à l'équation (8), cela veut dire que toutes les droites représentées par l'équation (8) passent par ce point. On peut donc énoncer le théorème suivant :

Toutes les trajectoires que peuvent décrire les points figuratifs passent par un point fixe situé dans l'intérieur du triangle équilatéral.

Nous appellerons *point cardinal* ce point fixe parce qu'il est comparable à une sorte de pivot autour duquel tournent toutes les trajectoires. Ses coordonnées triangulaires sont :

$$u' = \frac{MgCl^2}{3CO^3KH + MgCl^2 + 3H^2O} \times h,$$

$$v' = \frac{3CO^3KH}{3H^2O + 3CO^3KH + MgCl^2} \times h,$$

$$y' = \frac{3H^2O}{3H^2O + 3CO^3KH + MgCl^2} \times h.$$

En remarquant que nous avons pris par convention $h = 100$, les valeurs numériques des trois coordonnées sont :

$$u' = \frac{94}{300 + 94 + 54} \times 100 = 21,$$

$$v' = \frac{300}{300 + 95 + 54} \times 100 = 67,$$

$$y' = \frac{54}{300 + 94 + 54} \times 100 = 12.$$

La position du point cardinal à l'intérieur du triangle est donc indépendante de la pression et de la température et ne dépend que de la nature et du nombre des molécules chimiques réagissantes. L'existence de ce point cardinal est extrêmement précieuse pour la solution des problèmes qui nous occupent, car sa position étant déterminée une fois pour toutes, il n'y a plus qu'à le joindre, dans chaque cas particulier, à la position initiale du point figuratif pour avoir la direction de la trajectoire parcourue par ce dernier au cours de la double décomposition. Si cette trajectoire ne rencontre pas la ligne frontière séparant le domaine de formation du carbonate double du domaine de formation du carbonate simple, on a la certitude que la double décomposition donnera, pendant toute sa durée, du carbonate double absolument pur. Si, au contraire, la trajectoire va couper la ligne frontière, alors il faudra, pour prévoir la pureté ou l'impureté du carbonate double obtenu, savoir dans quel sens cette trajectoire est décrite par le point figuratif, car il est évident que si le point figuratif décrit sa trajectoire dans un sens qui l'éloigne de la ligne frontière, le carbonate double obtenu sera pur; mais si au contraire le point figuratif décrit sa trajectoire dans un sens qui le rapproche de la ligne frontière, il est certain que le carbonate double apparaîtra plus ou moins fortement mélangé de carbonate simple et sera par conséquent impur. Nous verrons plus loin la solution

du problème du sens dans lequel le point figuratif décrit sa trajectoire.

La construction de la trajectoire par la jonction du point figuratif initial au point cardinal se trouve en défaut dans le cas particulier où ces deux points coïncident. Il semble à première vue que le mélange particulier dont la composition centésimale amènerait cette coïncidence jouirait de cette singulière propriété, que le point figuratif pourrait suivre indifféremment n'importe quelle trajectoire à partir de son origine, ce qui revient à dire que la marche de la double décomposition pourrait se faire d'une façon arbitraire et en quelque sorte capricieuse, sans être assujettie à aucune loi. Cette indétermination absolue serait contraire au déterminisme de tout phénomène physique; elle serait en particulier incompatible avec la détermination rigoureuse que les lois fondamentales de la Chimie imposent à toute transformation chimique. La vérité est que dans ce cas particulier le point figuratif est immobile et demeure immuablement fixé au point cardinal pendant toute la durée de la double décomposition. En effet, nous avons vu que les coordonnées du point cardinal sont respectivement proportionnelles à $MgCl^2$ pour u'; à $3\,CO^3KH$ pour v' et à $3\,H^2O$ pour y' : ce sont les proportions mêmes suivant lesquelles réagissent entre eux les trois corps du mélange primitif. Par conséquent, dire que la position du point figuratif coïncide avec le point cardinal, c'est dire que, dans le mélange primitif, les trois corps entrent dans les proportions exactes où ils doivent réagir mutuellement. Mais alors ces proportions ne seront pas altérées par la réaction et, par suite, la composition centésimale du mélange des trois corps initiaux restera identiquement la même pendant toute la durée de la double décomposition : le point figuratif ne subira donc, dans ce cas particulier, aucune espèce de déplacement et demeurera fixé dans sa position initiale.

Il faut remarquer du reste que dans les conditions ordinaires de température et de pression, le cas particulier que nous venons d'envisager ne se présentera jamais, car le point cardinal est dans la zone inactive; il est en effet impossible de former une solution composée de 300 unités de poids de CO^3KH, 94 de $MgCl^2$ et 54 d'eau, car la quantité d'eau est manifestement insuffisante pour dissoudre la totalité des deux sels. Mais en serait-il de même dans des conditions différentes de température et de pression. On ne saurait, dans l'état actuel de nos connaissances, ni l'affirmer, ni le nier. Cependant quand, dans l'étude de la zone inactive, nous avons discuté les changements de température et de pression suceptibles d'en faire varier l'étendue, nous avons vu qu'il n'était pas interdit de supposer qu'à des températures et surtout à des pressions très supérieures aux valeurs ordinaires, le système chimique étudié pouvait subsister, mais avec une zone inactive modifiée par un mouvement de bascule abaissant la frontière dans sa partie voisine du côté AB. Cet abaissement pourrait peut-être devenir assez considérable pour l'amener au-dessous du point cardinal : dans ces conditions, le cas particulier que nous venons d'envisager pourrait se réaliser.

Puisque toutes les trajectoires passent par le point cardinal Ω, une droite quelconque II', menée par ce point, représente le lieu géométrique de toutes les positions initiales du point figuratif pour lesquelles le parcours ultérieur se fait suivant cette droite. Nous proposons d'appeler chacune des droites telles que II' une *isocline* (cette expression est empruntée à l'étude du magnétisme terrestre où les isoclines désignent les lignes d'égale inclinaison).

Nous définirons chaque isocline par son inclinaison sur la base BC du triangle équilatéral, ou, pour être plus précis, par l'angle α que forme avec la direction positive

de l'axe Ox la direction de cette isocline, comme on le voit sur la figure ci-dessous. Ainsi j'appellerai *isocline de* 75°, celle pour laquelle l'angle ainsi défini est égal à 75°.

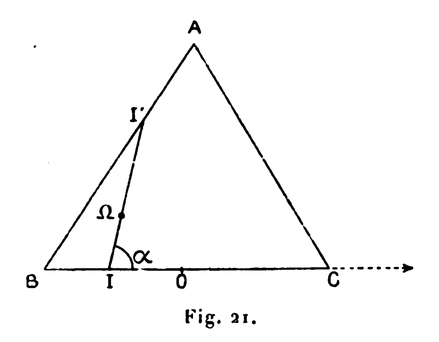


Fig. 21.

On peut tracer une isocline quelconque, soit par son angle, soit par son intersection avec les côtés AB et AC du triangle équilatéral. Mais comme ce tracé ne donne lieu qu'à des développements mathématiques, nous avons considéré qu'il sortait du cadre de ce travail dans lequel nous ne le ferons donc pas figurer.

V. — SENS DU DÉPLACEMENT D'UN POINT SUR SA TRAJECTOIRE.

Pour définir complètement la marche du point figuratif de la composition d'un mélange donnant du carbonate double, il ne nous reste plus qu'à déterminer le sens dans lequel il décrit sa trajectoire.

Menons par le point cardinal trois isoclines respectivement parallèles aux trois côtés du triangle. La parallèle RS au côté BC et qui est l'isocline de 0° est le lieu géométrique de toutes les positions initiales du point figuratif, telles que le pourcentage de l'eau dans le mélange ternaire ne change pas pendant toute la durée de la double décomposition. De même l'isocline de 60° parallèle au côté AB,

est le lieu géométrique des positions initiales du point figuratif telles que le pourcentage de $MgCl^2$ dans le mélange ne change pas pendant toute la durée de la double

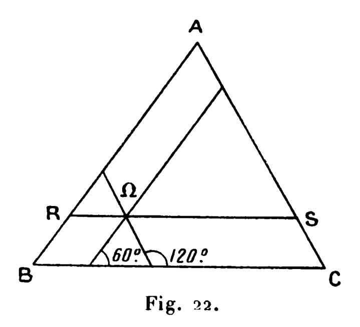


Fig. 22.

décomposition. Il en est de même pour le pourcentage de CO^3KH avec l'isocline de 120° parallèle au côté AC.

Chacune de ces droites est du reste seule à jouir de la propriété énoncée, car toute autre isocline le long de laquelle le cheminement du point figuratif se ferait sans modifier le pourcentage de l'un des trois corps devrait être parallèle à l'une de ces trois droites et passer en même temps par le point cardinal, ce qui est impossible.

Chacune de ces trois droites divise l'aire du triangle en deux régions, dont l'une ne contient que des positions initiales pour lesquelles le pourcentage du corps correspondant augmente incessamment au cours de la double décomposition, et l'autre ne contient que des points pour lesquels il diminue incessamment. Ainsi l'isocline de 0° pour laquelle le pourcentage de l'eau demeure invariable, sépare l'aire du triangle équilatéral en deux régions dans l'une desquelles le cheminement du point figuratif s'accompagne d'une *augmentation* continue du pourcentage de l'eau, tandis que dans l'autre le cheminement de ce point s'accompagne d'une *diminution* continue de ce pourcentage.

Il reste donc à reconnaître laquelle de ces régions cor-

respond à une augmentation du pourcentage et laquelle correspond à une diminution. Plaçons-nous, pour décider cette question, dans un cas particulier. Supposons un système de trois corps dont la composition centésimale soit telle, que la position correspondante du point figuratif soit voisine du sommet A, ce qui veut dire que le système considéré sera composé d'une grande quantité d'eau et d'une faible quantité de chacun des deux sels. Nous pouvons supposer en outre, puisque la composition du système est arbitraire, que les quantités de ces deux sels ont été choisies dans des proportions telles qu'ils s'épuisent simultanément par le fait de leur double décomposition. En pareil cas, le point figuratif vient terminer sa course au sommet A. Le pourcentage de l'eau a donc augmenté d'une façon continue au cours de la réaction. Par suite, la partie du triangle située au-dessus de l'isocline de 0° est donc la région d'augmentation de pourcentage de l'eau, et la partie située au-dessous est la région de diminution de ce pourcentage. On voit ainsi que toutes les trajectoires rayonnent en divergeant autour du point cardinal, et l'on peut formuler la proposition suivante : Le point figuratif va en s'éloignant constamment du point cardinal.

VI. — LES DIVERSES POSITIONS INITIALES DU POINT FIGURATIF.

Nous connaissons donc d'une façon complète (¹) le mouvement du point figuratif. Il nous reste maintenant à déduire de ces données les conclusions qui en découlent pour définir les conditions dans lesquelles doit se placer le chimiste pour préparer du carbonate double sans mélange de carbonate simple.

(¹) Nous avons négligé d'étudier la vitesse du mouvement du point figuratif, qui ne présente aucun intérêt pratique.

Pour résoudre ce problème, il faut se rappeler d'abord que la double décomposition entre le CO^3KH et les sels solubles de Mg est une réaction qui s'est montrée irréversible dans toutes nos expériences, c'est-à-dire dans des conditions de température et de pression qui ne s'écartent pas beaucoup des conditions ordinaires. En pareil cas, la réaction se poursuit jusqu'à épuisement de l'un des trois corps primitifs : ce qui revient à dire que le point figuratif doit terminer sa course sur l'un des côtés du triangle équilatéral. Cela étant posé, il est facile de voir dans quelles conditions il faut se placer pour avoir la certitude d'obtenir du carbonate double pur.

Nous supposons qu'on se propose d'opérer à une température et à une pression bien déterminées, et qui demeureront invariables pendant toute la durée de la double décomposition. Dans le triangle équilatéral menons la droite frontière LL′ qui sépare à la température de l'expérience le domaine de formation du carbonate double du domaine de formation du carbonate simple, puis joignons les deux extrémités L et L′ de cette droite au point cardinal.

Si la position initiale du point figuratif M est située en un point quelconque de l'intérieur du triangle $L\Omega L'$, ce point figuratif chemine sur la droite ΩM_0 dans le sens indiqué par la flèche, et comme il ne peut s'arrêter dans l'intérieur du triangle équilatéral, il viendra couper la ligne frontière LL′, et subissant en cet endroit une sorte de réfraction sur laquelle nous reviendrons plus tard (p. 119) il pénétrera dans le domaine de formation du carbonate simple. Ce dernier sel apparaîtra donc à ce moment, et se mêlera au carbonate double formé antérieurement. Le triangle $L\Omega L'$ est donc une zone où l'on devra éviter de se placer, si l'on veut avoir du carbonate double pur.

Si au contraire le point figuratif initial M'_0, tout en restant

dans le domaine du carbonate double, est extérieur au triangle L Ω L′, il se déplacera sans arrêt le long de la droite $\Omega M'_0$ dans le sens indiqué par la flèche, et terminera sa course quelque part sur le côté AB, au-dessous

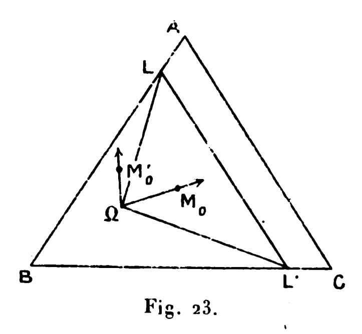


Fig. 23.

du point L. Il demeurera donc constamment dans le domaine de formation du carbonate double, et par suite ce sel ne sera jamais souillé de carbonate simple. La partie du triangle équilatéral qui est extérieure au triangle L Ω L′ est donc la zone où devra se placer le chimiste qui voudra être sûr d'obtenir du carbonate double pur.

Les deux droites Ω L et Ω L′ séparent donc ce qu'on pourrait appeler, pour abréger, le *domaine de pureté* et le *domaine d'impureté* du carbonate double. Remarquons du reste que, en fait, ces deux domaines sont moins étendus que l'indique la figure ci-dessus, car il faut retrancher de chacun d'eux la zone inactive telle que nous l'avons déterminée précédemment (p. 57, t. XXVII). Si nous menons la frontière MN de cette zone inactive, le domaine de pureté se réduit en réalité au triangle MPL (*fig.* 24), on voit qu'il est très peu étendu, et qu'il ne reste qu'un champ très restreint au chimiste pour préparer du carbonate double pur.

En résumé, l'analyse mathématique nous permet de prévoir toutes les éventualités qui pourront se produire

dans l'action du CO^3KH sur une dissolution d'un sel de Mg. Lorsqu'on aura un mélange de ces deux sels renfermant des poids connus de chacun d'eux et d'eau, on calculera les proportions centésimales de ces trois corps dans le mélange formé par eux, ou en d'autres termes, les coordonnées triangulaires de la position initiale du point figuratif de ce mélange. Après avoir situé ce point à l'intérieur du triangle équilatéral, on pourra se trouver en présence de l'un ou l'autre des quatre cas suivants :

Premier cas. — Le point figuratif se trouve à l'intérieur du quadrilatère BCNM, c'est-à-dire dans la zone inactive : cela veut dire qu'il est impossible d'utiliser intégralement

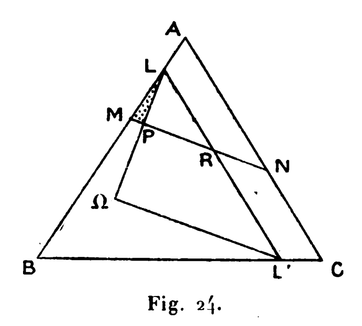


Fig. 24.

les poids donnés des trois corps, parce que la quantité d'eau est insuffisante pour dissoudre à la fois les deux sels. Il faudra alors augmenter le poids de l'eau ou diminuer celui des deux sels.

Deuxième cas. — Le point figuratif est à l'intérieur du trapèze ANRL : cela veut dire qu'il se formera du carbonate simple pur.

Troisième cas. — Le point figuratif se trouve à l'intérieur du triangle LPR : dans ce cas la double décomposition donnera du carbonate double mêlé de carbonate simple : c'est la zone à éviter.

Quatrième cas. — Le point figuratif est situé à l'intérieur du triangle LMP, alors la double décomposition donnera toujours du carbonate double sans aucun mélange de carbonate simple.

Telles sont les conclusions auxquelles nous conduit l'analyse mathématique. Il s'agit maintenant de les confronter avec les données de l'expérience : c'est ce que nous allons faire à l'aide des résultats de nos recherches.

Voici d'abord les enseignements les plus généraux de nos expériences.

Nous avons reconnu que l'eau joue un rôle chimiquement actif, car elle n'est pas seulement un dissolvant physique des deux sels, mais en outre elle participe elle-même à la réaction par la formation d'un carbonate toujours hydraté, qu'il soit simple ou double. C'est précisément cette intervention constatée de trois corps et de trois seulement qui nous a suggéré l'emploi du triangle équilatéral permettant de représenter la marche de la double décomposition par le déplacement du point figuratif.

Nous avons reconnu en outre, par l'expérience, que la nature du carbonate formé au début de la double décomposition dépend uniquement de la proportion centésimale initiale du $CO^3 KH$ dans le mélange. Au-dessus d'un certain pourcentage de $CO^3 KH$, on obtient, au début du carbonate double et au-dessous de ce pourcentage, du carbonate simple. C'est ce que traduit géométriquement ce fait, que la frontière entre le domaine de formation des deux carbonates est une parallèle au côté AC, c'est-à-dire une droite indiquant un certain pourcentage du $CO^3 KH$, toujours le même à une même température et une même pression, pour lequel se fait le changement dans la nature du précipité initial.

Enfin, l'expérience nous a encore appris que le sel

soluble de Mg n'exerce, par sa proportion dans le mélange, aucune influence sur la nature du précipité initial. Sa proportion n'influe que sur la pureté ou l'impureté du carbonate double, quand c'est ce dernier sel qui se forme au début de la précipitation. C'est suivant la proportion de sel de Mg qu'on aura ou qu'on n'aura pas de carbonate simple vers la fin de la précipitation. Or, cet enseignement est en parfait accord avec la représentation géométrique adoptée, car nous avons trouvé que ce sont les faibles teneurs en sel de Mg, qui assurent la pureté du carbonate double, et une faible teneur en sel de Mg a pour résultat d'amener la position initiale du point figuratif au voisinage du côté AB et par conséquent de le faire tomber à l'intérieur du triangle LMP, domaine de pureté du carbonate double.

On peut résumer tous ces résultats dans les formules suivantes : *C'est la proportion centésimale de* CO^3KH *qui commande la nature du précipité initial; mais c'est la proportion centésimale du sel de* Mg *qui commande la pureté ou l'impureté du carbonate double.*

VII. — VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES.

Nous venons de constater une concordance genérale et pour ainsi dire sommaire, entre le calcul et l'expérience; il nous reste à voir si cet accord se poursuit jusque dans les détails, ce qui fortifiera la valeur de cette concordance.

Nous avons déjà vu qu'à une pression et une température données le changement dans la nature du carbonate formé se fait toujours pour une même valeur de la concentration de CO^3KH, c'est-à-dire pour une même teneur centésimale de mélange en CO^3KH. Si, laissant la pression constante, nous faisons varier la température, nous savons que la concentration limite varie en même

temps, et nous avons déterminé trois valeurs de λ correspondant aux températures de 8°, 15° et 26°-27°. Portons (*fig.* 25) en abscisses ces températures, et en ordonnées sur une droite Oλ les trois valeurs correspondantes de la concentration-limite. Nous déterminons ainsi trois points d'une courbe, sensiblement rectiligne du reste, que nous appellerons pour abréger *la courbe du déplacement de la ligne frontière.* Cette courbe doit partager le plan de la figure en deux régions. La région supérieure ne doit contenir que des points figurant des valeurs de la température et de la concentration en CO^3KH pour lesquelles le produit initial de la double décomposition est toujours du carbonate double; nous l'appellerons pour abréger le *domaine de formation* du carbonate double.

La région inférieure, au contraire, ne doit renfermer que des points figurant des valeurs de la température, et

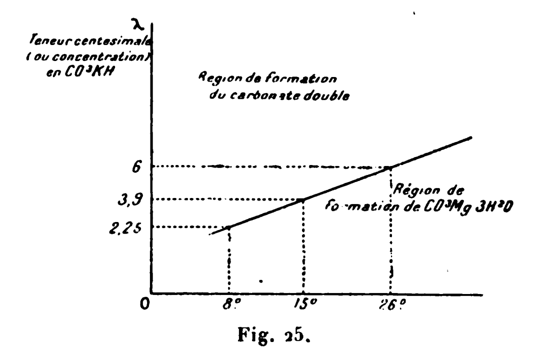


Fig. 25.

de la concentration pour lesquelles le produit de la double décomposition est toujours du carbonate simple : c'est la région de formation du carbonate simple.

Or, mes expériences vérifient pleinement cette distribution comme on peut le voir sur la figure 26. Sur cette figure sont affectés du signe (+) tous les points correspondant à des solutions dont la température et la con-

centration initiale en CO^3KH étaient telles que ces solutions ont été le siège d'une formation initiale de carbonate double. Les mélanges ayant donné du carbonate simple sont affectés du signe (.). On voit que ces deux sortes de points se distribuent très exactement, de part et d'autre de la courbe de déplacement de la ligne frontière, dans les deux régions qui leur conviennent.

Auprès de chaque point est en outre placé un numéro d'ordre qui reproduit celui de l'expérience dont ce point résume en quelque sorte et figure les résultats. Ces numéros d'ordre sont reproduits dans le Tableau d'expériences ci-après. Chaque Tableau comporte les indications suivantes : 1° température à laquelle l'expérience a été faite; 2° la concentration-limite en CO^3KH pour cette température, c'est-à-dire la concentration indiquée par la position de la ligne frontière; 3° les poids des deux sels employés, et le poids total d'eau dans lequel ils ont été dissous : ces poids permettent de calculer la concentration initiale de CO^3KH dans la liqueur; mais par surcroît de précaution, cette concentration a été déterminée direcment dans chaque cas, par un dosage alcalimétrique avec le phénol-phtéléine comme indicateur.

Disons enfin que les expériences dont nous reproduisons ci-après les données ont été choisies à dessein parmi celles qui établissent une opposition radicale entre les prévisions qu'on pouvait tirer des règles formulées par les auteurs qui nous ont précédé et les prévisions que donnent les règles que nous avons établies par nos expériences personnelles. Ainsi, toutes les solutions marquées d'une croix sur la figure et qui par conséquent ont donné du carbonate double, ces solutions auraient dû donner du carbonate simple, d'après les anciens auteurs. De même tous les points marqués du signe (.) ont donné du carbonate simple, et ils auraient dû s'en tenir aux anciennes règles, donner du carbonate double. Le choix de ces

expériences souligne d'une façon décisive l'inexactitude des anciennes règles, et confirme celles que nous avons formulées pour la prévision de la nature du carbonate formé au début de la précipitation.

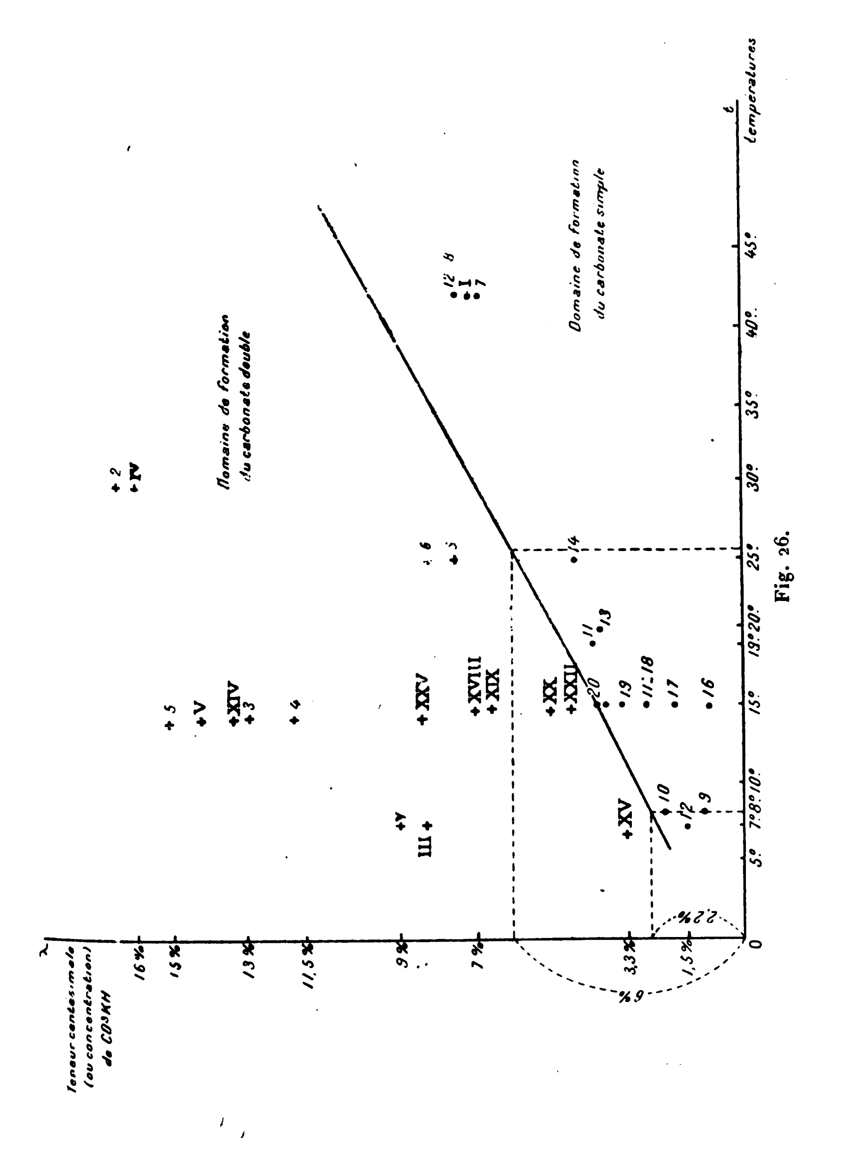


Fig. 26.

TABLEAU DES EXPÉRIENCES.

Expériences a 7°.

Concentration limite à 7° = $2^g,2$ pour 100. Règle. { Concentration de $CO^3KH > 2^g,2$ p. 100 : carbonate double. » » $< 2^g,2$ p. 100 : $CO^3Mg.3H^2O$.

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées	CO³KH.	MgCl².6H²O.	Poids total d'eau.	Poids de CO³KH.	Concentration de CO³KH. (p. 100)	Résultat.
12	sel....	7,5 g	20 g	480 g	7,5 g	$\frac{7,5}{4,8} = 1^g,5$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau...	380	100				
XV	sel....	11,7	20	380	11,7	$\frac{11,7}{3,8} = 3,3$	carbonate double
	eau...	280	50				

Expériences a 8°.

Concentration limite à 8° = $2^g,8$ pour 100. Règle. { Concentration de $CO^3KH > 2^g,8$ pour 100 sel double. » » $< 2^g,8$ pour 100 $CO^3Mg.3H^2O$.

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées	CO³KH.	MgCl².6H²O.	Poids total d'eau.	Poids de CO³KH.	Concentration de CO³KH. (p. 100)	Résultat.
1	sel....	12,5	40	150	12,5	$\frac{12,5}{1,5} = 9$	carbonate double
	eau...	100	50				
III	sel....	12,5	10	150	12,5	$\frac{12,5}{1,5} = 8,3$	carbonate double
	eau...	100	50				
9	sel....	0,65	1	54	0,65	$\frac{0,65}{0,54} = 1,1$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau...	4,8	50				
10	sel....	1,3	1	59,4	1,3	$\frac{1,3}{0,59} = 2,1$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau...	9,6	50				

EXPÉRIENCES A 15°.

Concentration limite de CO^3KH = 3g,6 pour 100.

Règle... { Pour des concentrations de $CO^3KH > 3^g,6$ pour 100 on a le carbonate double.
{ » » $\overline{\leq}$ 3g,6 » $CO^3Mg.3H^2O$.

Numéro de l'expérience.		Nature des solutions mélangées CO^3KH.	Nature des solutions mélangées $MgCl^2.6H^2O$.	Poids total d'eau.	Poids de CO^3KH.	Concentration de CO^3KH. P. 100.	Résultat.
3	sel....	50g	200g	380g	50g	$\frac{50}{3,8} = 13^g,0$	carbonate double
	eau ...	180	200				
4	sel....	150	350	1300	150	$\frac{150}{13} = 11,5$	carbonate double
	eau ...	1000	300				
5′	sel....	200	250	1300	200	$\frac{200}{13} = 15$	carbonate double
	eau ...	1000	300				
XIV	sel....	20	3	150	20	$\frac{20}{1,5} = 13,3$	carbonate double
	eau ...	100	50				
XXV	sel....	12,5	7	150	12,5	$\frac{12,5}{1,5} = 8,3$	carbonate double
	eau ...	50	100				
V	sel....	200	400	1400	200	$\frac{200}{14} = 14,4$	carbonate double
	eau ...	1000	400				
11′	sel....	15	50	570	15	$\frac{15}{5,7} = 2,6$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau ...	100	470				

EXPÉRIENCES A 15° (*suite*).

Concentration limite de $CO^3KH = 3^g,6$ pour 100.

Règle... { Pour des concentrations de $CO^3KH > 3^g,6$ pour 100 on a le carbonate double.
» » $\overline{\overline{<}}\ 3^g,6$ pour 100 on a $CO^3Mg.3H^2O$.

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées	CO^3KH.	$MgCl^2.6H^2O$.	Poids total d'eau.	Poids de CO^3KH.	Concentration de CO^3KH. P. 100.	Résultat.
16	sel....	1 g	5 g	101 g	1 g	$\frac{1}{101} = 1$ g	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau...	6,5	95				
17	sel....	2	5	108	2	$\frac{2}{108} = 1,9$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau...	13	95				
18	sel....	3	5	114,8	3	$\frac{3}{115} = 2,6$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau...	19,8	95				
19	sel....	4	5	121	4	$\frac{4}{121} = 3,3$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau...	26	95				
20	sel....	5	5	127,8	5	$\frac{5}{128} = 3,9$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau...	32,8	95				
XVIII	sel....	15	6	214	15	$\frac{15}{2,14} = 7$	carbonate double
	eau...	100	114				
XIX	sel....	15	6,5	223	15	$\frac{15}{2,23} = 6,7$	carbonate double
	eau...	100	123				

EXPÉRIENCES A 15° (*suite*).

Concentration limite de $CO^3KH = 3^g,6$ pour 100.

Règle... { Pour des concentrations de $CO^3KH > 3^g,6$ pour 100 on a le carbonate double.
» » $\leqq 3^g,6$ pour 100 on a $CO^3Mg.3H^2O$.

Numéro de l'expérience.		Nature des solutions mélangées CO^3KH.	$MgCl^2.6H^2O$.	Poids total d'eau.	Poids de CO^3KH.	Concentration de CO^3KH.	Résultat.
		g	g	g	g	P. 100. g	
XX	sel....	15	10	290	15	$\frac{15}{2,9} = 5,1$	carbonate double
	eau...	100	190				
XXI	sel....	5	2	136	5	$\frac{5}{1,36} = 3,6$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau...	38	98				
XXII	sel....	7	2	151	7	$\frac{7}{1,51} = 4,6$	carbonate double
	eau...	53	98				

EXPÉRIENCE A 19°.

Concentration limite à $19° = 3^g,9$ pour 100.

Règle. { Concentration de $CO^3KH > 3^g,9$ p. 100 carbonate double.
» » $\leqq 3^g,9$ p. 100 $CO^3Mg.3H^2O$.

11	sel....	20	5	500	20	$\frac{20}{5} = 4$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau...	400	100				

EXPÉRIENCES A 20°.

Concentration limite à 20° = 4g pour 100. Règle. { Concentration de CO^3KH > 4g pour 100 carbonate double.
» » ≦ 4g pour 100 $CO^3Mg.3H^2O$.

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées	CO^3KH.	$MgCl^2.6H^2O$.	Poids total d'eau.	Poids de CO^3KH.	Concentration de CO^3KH.	Résultat.
13	sel....	200g	300g	5000g	200g	$\frac{200}{50} = 4{,}0$g p. 100.	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau...	3000	2000				

EXPÉRIENCES A 26°-27°.

Concentration limite à 26°-27° = 4g,6 p. 100. Règle. { Concentration de CO^3KH > 4g,6 p. 100 carbonate double.
» » < 4g,6 p. 100 $CO^3Mg.3H^2O$.

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées	CO^3KH.	$MgCl^2.6H^2O$.	Poids total d'eau.	Poids de CO^3KH.	Concentration de CO^3KH.	Résultat.
5	sel....	8,4	6,7	111	8,4	$\frac{8{,}4}{1{,}11} = 7{,}6$	carbonate double
	eau...	62	50				
6	sel....	10,4	6,7	124	10,4	$\frac{10{,}4}{1{,}24} = 8{,}3$	carbonate double
	eau...	75	50				
14	sel....	3,6	1	80,8	3,6	$\frac{3{,}6}{0{,}8} = 4{,}5$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau...	30,8	50				

EXPÉRIENCES A 30°.

Concentration limite à 30° = 5g pour 100. Règle. { Concentration de CO^3KH > 5g p. 100 carbonate double.
» » ≦ 5g p. 100 $CO^3Mg.3H^2O$.

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées	CO^3KH.	$MgCl^2.6H^2O$.	Poids total d'eau.	Poids de CO^3KH.	Concentration de CO^3KH.	Résultat.
2	sel....	50	100	300	50	$\frac{50}{3} = 16$	carbonate double.
	eau...	200	100				

EXPÉRIENCES A 30° (*suite*).

Concentration limite à 30° = 5g pour 100. Règle. { Concentration de $CO^3KH > 5^g$ pour 100 carbonate double.
» » $\leqq 5^g$ pour 100 $CO^3Mg.3H^2O$.

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées	CO^3KH.	$MgCl^2.6H^2O$.	Poids total d'eau.	Poids de CO^3KH.	Concentration de CO^3KH. P. 100.	Résultat.
IV	sel....	50g	100g	300g	50g	$\frac{50}{3} = 16^g,6$ (1)	carbonate double.
	eau ...	200	100				

EXPÉRIENCES A 40° et 45°.

Concentration limite > 9g,8 pour 100 (2). Règle : Concentration de $CO^3KH < 9^g,8$ pour 100 $CO^3Mg.3H^2O$.

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées	CO^3KH.	$MgCl^2.6H^2O$.	Poids total d'eau.	Poids de CO^3KH.	Concentration de CO^3KH. P. 100.	Résultat.
12' (à 40°)	sel....	200	500	2600	200	$\frac{200}{26} = 7,6$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau ...	1600	1000				
7 (à 45°)	sel....	50	40	700	50	$\frac{50}{7} = 7$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau ...	400	300				
8 (à 45°)	sel....	55	30	700	55	$\frac{55}{7} = 7,6$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau ...	400	300				
I (à 45°)	sel....	50	30	650	50	$\frac{50}{6,5} = 7,1$	$CO^3Mg.3H^2O$
	eau ...	400	250				

(1) Chiffre donné par dosage direct.

(2) On a seulement déterminé à ces températures qu'il n'y a pas de combinaison entre $CO^3Mg.3H^2O$ et une solution de CO^3KH au titre de 9g,8 pour 100.

Une seconde vérification s'impose maintenant. Nous avons délimité par l'analyse mathématique ce que nous avons appelé le *domaine de pureté* et le *domaine d'impureté* du carbonate double, c'est-à-dire tracé *a priori* le contour de deux aires dont l'une, celle du triangle LMP (*fig.* 27), doit contenir exclusivement des points représentant des compositions initiales des mélanges ternaires qui donnent par double décomposition du carbonate double pur, tandis que l'autre aire, celle du triangle LPR,

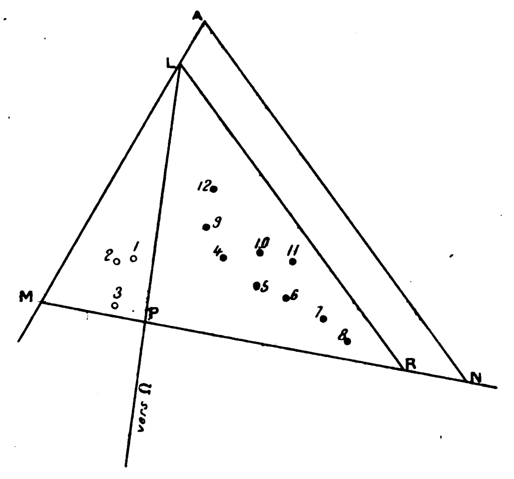


Fig. 27.

doit contenir exclusivement des points donnant du carbonate double plus ou moins souillé de carbonate simple. Ici encore nous devons nous assurer que la réalité est bien conforme à cette répartition, et cette vérification est d'autant plus nécessaire que les limites des deux domaines ont été déterminées par voie purement mathématique sans aucun appel à l'expérience.

Or, voici un certain nombre de mélanges ternaires de composition déterminée aboutissant, les uns à la formation de carbonate double pur, les autres à la formation de carbonate double impur.

1° *Composition centésimale de mélanges donnant du carbonate double pur.*

	v_0. CO^3KH p. 100.	u_0. $MgCl^2$ p. 100.	y_0. H^2O p. 100.
1..........	13,8	4,0	82,2
2..........	14,0	3,0	82,7
3..........	16,0	4,5	79,5

2° *Composition centésimale de mélanges donnant du carbonate double impur.*

	v_0. CO^3KH p. 100.	u_0. $MgCl^2$ p. 100.	y_0. H^2O p. 100.
4..........	8,3	9,0	82,0
5..........	7,4	12	80,6
6..........	6,5	14	79,5
7..........	5,3	17	77,7
8..........	4,5	19	76,5
9..........	7,8	7,1	85,1
10..........	6	11	83
11..........	4,5	13,5	63
12..........	6	6,2	88

Un premier coup d'œil sur ces Tableaux nous montre que dans le premier les teneurs centésimales en $MgCl^2$ sont toutes plus faibles que dans le second. L'expérience nous apprend donc que les très faibles proportions de ce sel assurent la pureté du carbonate double. Cela est parfaitement conforme à ce qui a été trouvé mathématiquement pour les deux domaines de pureté et d'impureté du carbonate double. Mais ce n'est là qu'une première vérification approximative qu'il faut serrer de plus près en situant dans le triangle équilatéral les points figuratifs des compositions initiales rapportées dans les Tableaux ci-dessus.

(A cause de la faible étendue des triangles LPR et LMP qui représentent ces deux domaines, la figure 27 est à une échelle triple, et ne représente que la partie supérieure du triangle équilatéral.)

La droite LR est la ligne frontière; entre les domaines des deux carbonates, la ligne MN est la séparation entre la zone inactive, et la zone supérieure active; la droite LP est la ligne de séparation des deux domaines de pureté et d'impureté : Les systèmes portés sur le Tableau I sont figurés par un cercle vide o, et ceux du Tableau II par des cercles pleins ●.

En situant ainsi les points figuratifs, nous constatons que les premiers (o) tombent dans la région du carbonate double pur, et que les seconds tombent dans le domaine du carbonate impur.

VIII. — MANIÈRES DE COMPOSER LES MÉLANGES DONNANT DU CARBONATE DOUBLE PUR.

I. Pour préparer du carbonate double pur, on est condamné à perdre une certaine quantité de CO^3KH qui demeure inutilisé à la fin de la réaction, puisque le point figuratif doit terminer sa course sur AB entre L et M (*fig.* 27). Cette perte sera réduite au minimum lorsque le terminus coïncidera avec le point L, c'est-à-dire toutes les fois que la position initiale du point figuratif sera quelque part sur la ligne LP. Tous les points de cette trajectoire ont donc la propriété de réduire au minimum les pertes de CO^3KH et donner le rendement maximum en carbonate double pur. Pour préparer un mélange qui remplisse ces conditions, il suffit de prendre un point quelconque sur le segment de cette droite compris dans la zone active, puis de mesurer à l'aide du quadrillage les distances respectives de ce point aux trois côtés du triangle équilatéral : les trois nombres ainsi trouvés donneront la composition initiale du mélange ternaire remplissant la condition voulue.

II. Dans ces mêmes conditions de rendement maximum, si l'on devait opérer sur un poids déterminé de CO^3KH,

la position initiale du point figuratif M_0 serait déterminée par la condition d'utiliser au mieux le poids donné de CO^3KH. Supposons qu'on ait à sa disposition 13g de CO^3KH; le problème reviendrait à préparer un mélange renfermant 13 pour 100 de CO^3KH. Pour trouver sa composition, on chercherait l'intersection de la parallèle menée à 13 unités de longueur du côté AC avec la droite LΩ et l'on aurait la position du point figuratif de la composition initiale, ce qui permettrait de calculer le pourcentage correspondant de l'eau et du sel de Mg. (Dans tous ces calculs, le poids trouvé pour le sel de Mg supposant que ce sel est anhydre, il faudrait le réduire en poids de sel hydraté à l'aide d'un facteur facile à calculer dans chaque cas.)

Cette manière d'opérer convient aussi aux mélanges renfermant 130g ou 1300g, ou 1g,3 de CO^3KH. Il suffit de multiplier les poids trouvés dans le cas où l'on opérait sur 13g par 10, 100 ou de les diviser par 10.

III. On peut aussi se passer de mesures sur le triangle équilatéral et résoudre le problème par le calcul. Voici comment on y arriverait aisément. On dispose de 13g de

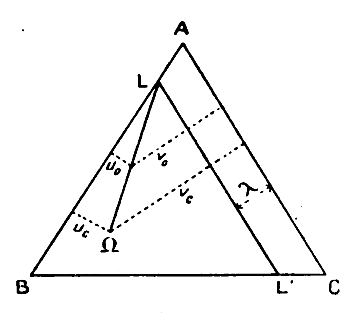


Fig. 28.

CO^3KH à l'aide desquels il faudra préparer une solution contenant, pour 100g de son poids total, précisément ces 13g. On aura donc $v_0 = 13$, et comme la position

initiale du point figuratif doit être sur la droite LΩ, on aura par suite de la similitude des triangles (*fig.* 28)

$$\frac{u_0}{u_e} = \frac{v_0 - \lambda}{v_c - \lambda},$$

u_c et v_c étant les distances du point cardinal Ω aux côtés AB et AC. On tire de là

$$u_0 = \frac{v_0 - \lambda}{v_c - \lambda} u_c,$$

formule qui donne la proportion centésimale de $MgCl^2$ dans le mélange ternaire.

On a trouvé que

$$u_c = 21 \qquad \text{et} \qquad v_c = 67.$$

La formule ci-dessus est générale. Dans le cas particulier que nous avons supposé, on aurait, si $\lambda = 3$,

$$v_0 = \frac{13 - 3}{67 - 3} 21 = 3,2 \text{ pour } 100,$$

$$y_0 = 100 - (10 + 3,2) = 86,8 \text{ pour } 100.$$

IV. On pourrait aussi faire un calcul moins rigoureux quoique très approché, mais bien plus commode. Reprenons le cas précédent où l'on avait 13g de CO^3KH et où la concentration limite du point terminus était de 3 pour 100. Admettons que cela veut dire qu'il restera dans la solution après réaction 3g de CO^3KH inutilisé, ce qui est inexact puisqu'alors il n'y a plus 100g de solution étant donné qu'il s'est précipité du carbonate insoluble. Mais comme nous avons dû employer, pour placer le mélange dans la zone active, 20 à 30 fois plus d'eau que l'exige l'équation de réaction, et comme de plus il reste dans la solution du K Cl, nous pouvons dire que le mélange ne subira qu'une faible variation de poids (à peu près $\frac{1}{10}$). Mais alors, si nous admettons qu'il reste 3g de CO^3KH par 100g de mélange mis en expérience, la réac-

tion ne fera donc disparaître que 10g de ce sel. Or, d'après les équations de réaction, pour 1g de CO^3KH il disparaît 0g,31 de $MgCl^2$ anhydre (chiffre facile à retrouver); on peut donc calculer facilement le poids de sel de Mg à employer pour qu'il soit totalement épuisé lorsque la concentration de CO^3KH sera devenue 3 pour 100, ce qui indiquera que le point figuratif est sur le côté AB. Par cette méthode, on trouve qu'il faudrait employer dans le cas supposé 3g,1 de $MgCl^2$: la méthode rigoureuse avait donné dans le même cas 3g,2.

On n'arrive donc pas exactement au rendement maximum, mais on obtient toujours du carbonate double pur, et cette méthode a l'avantage d'être d'une plus grande commodité, et réellement pratique, puisqu'elle n'exige ni construction graphique, ni formule spéciale, ni connaissance des coordonnées du point cardinal. Elle ne nécessite que la connaissance de la concentration limite des domaines des deux carbonates à la température à laquelle on veut opérer.

Confirmation de la règle donnée pour la préparation des deux carbonates.

J'ai pu trouver dans le travail de Knorre (*loc. cit.*) une confirmation de la règle que j ai donnée pour la préparation des deux carbonates.

Dans une expérience, il avait mis dans 150g d'eau 50g de $SO^4Mg.7H^2O$ et 10g de CO^3KH. Il voulait préparer du $CO^3Mg.3H^2O$ et, conformément aux anciennes données, il avait mis un excès de sel de Mg. Or, à l'analyse, il trouva que le produit était principalement formé de carbonate simple, mais souillé de faibles quantités de carbonate double. Ceci s'explique très bien avec la règle que nous avons formulée. La concentration initiale de CO^3KH dans la solution était de $\frac{10}{2,1} = 4,7$ pour 100.

Knorre ne donne aucune indication sur la température à laquelle il a opéré, mais par d'autres passages de son Mémoire, on peut conclure que ses expériences ont été faites à la température du laboratoire vers 15°-16°. Comme à cette température il ne faut pas dépasser 3,3 pour 100 pour la concentration de CO^3KH, si l'on veut rester dans le domaine du carbonate simple, on voit immédiatement que la composition du système le mettait dans le domaine du carbonate double, et l'on comprend pourquoi la majeure partie seulement du sel obtenu était formé de $CO^3Mg.3H^2O$, et pourquoi il s'y trouvait mêlé du carbonate double.

Dans une autre expérience, Knorre dit qu'ayant opéré sur une solution analogue à la précédente, sauf qu'elle renfermait une quantité double de CO^3KH, il obtint du carbonate de Mg trihydraté renfermant une quantité plus abondante de carbonate double. Cela n'a rien qui puisse nous surprendre, au contraire, car la concentration initiale de CO^3KH au lieu d'être de 4,7 pour 100, comme dans le cas précédent, était de 6,8 pour 100.

Nous avons été particulièrement heureux de trouver ces accidents d'expérience chez des auteurs qui ont préparé ces deux carbonates à l'aide des anciennes données.

IX. — EXTENSION AU CARBONATE SIMPLE DES RÉSULTATS TROUVÉS POUR LE CARBONATE DOUBLE.

L'accord que nous avons constaté entre la théorie et l'expérience pour la préparation du carbonate double nous autorise à aborder de la même manière les problèmes pratiques qui peuvent se présenter dans la préparation du carbonate simple. Mais la solution de ces problèmes suppose une extension préalable des résultats que nous avons obtenu pour le carbonate double, sur la formation

duquel ont porté nos développements mathématiques.

La différence essentielle entre la formation du carbonate double et celle du carbonate simple réside dans les équations représentatives de la réaction qui leur donne naissance. Pour le carbonate double, cette équation est, comme nous l'avons vu,

$$3\,CO^3KH + MgCl^2 + 3\,H^2O$$
$$= CO^3Mg.CO^3KH.4\,H^2O + 2\,KCl + CO^2.$$

Pour le carbonate simple, cette équation est

$$2\,CO^3KH + MgCl^2 + 2\,H^2O = CO^3Mg.3\,H^2O + 2\,KCl + CO^2$$

Il est bien évident que tous les calculs faits dans le cas où la réaction chimique était représentée par la première équation sont également valables pour une réaction représentée par la seconde, à la condition d'y apporter les changements nécessaires, c'est-à-dire d'y remplacer $3\,CO^3\,KH$ par $2\,CO^3\,KH$ et $3\,H^2O$ par $2\,H^2O$. Par conséquent, en dirigeant les calculs comme nous l'avons fait pour le carbonate double, nous trouverions que le point figuratif qui se déplace dans le domaine du carbonate simple à partir d'une position initiale définie par les coordonnées triangulaires (u_0, v_0, y_0), décrit une trajectoire dont l'équation générale exprimée à l'aide des coordonnées triangulaires courantes est

$$\begin{aligned}&\frac{1}{MgCl^2}\left(\frac{v_0}{2\,CO^3KH}-\frac{y_0}{2\,H^2O}\right)u\\&+\frac{1}{2\,CO^3KH}\left(\frac{y_0}{2\,H^2O}-\frac{u_0}{MgCl^2}\right)v\\&+\frac{1}{2\,H^2O}\left(\frac{u_0}{MgCl^2}-\frac{v_0}{2\,CO^3KH}\right)y=0.\end{aligned}$$

Cette trajectoire du point figuratif est donc, dans ce domaine aussi, rectiligne et passe toujours par un point fixe dont les coordonnées triangulaires sont assujetties

aux relations

$$\frac{u'_c}{\text{MgCl}^2} = \frac{v'_c}{2\text{CO}^3\text{KH}} = \frac{y'_c}{2\text{H}^2\text{O}} = \frac{h}{2\text{CO}^3\text{KH} + \text{MgCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}},$$

d'où

$$u'_c = \frac{\text{MgCl}^2}{2\text{CO}^3\text{KH} + \text{MgCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}} h = \frac{94}{330} = 28,$$

$$v'_c = \frac{2\text{CO}^3\text{KH}}{2\text{CO}^3\text{KH} + \text{MgCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}} h = \frac{200}{330} = 60{,}6,$$

$$y'_c = \frac{2\text{H}^2\text{O}}{2\text{CO}^3\text{KH} + \text{MgCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}} h = \frac{36}{330} = 11.$$

Ce sont les coordonnées triangulaires d'un second point cardinal que nous appellerons Ω'. Ce point jouit, pour tout ce qui concerne le carbonate simple, des mêmes propriétés que le premier point cardinal Ω, dont il est du reste distinct, pour ce qui concerne la formation du carbonate double. Ainsi, étant donnée la position M'_0 d'un point figuratif dans le domaine du carbonate simple, il suffira de joindre M'_0 à Ω' pour avoir la trajectoire parcourue par ce point dans ce domaine.

On démontrerait aussi que le sens dans lequel chemine le point figuratif a pour effet de l'éloigner du point cardinal.

Il suit de là que, si le point figuratif (*fig.* 29) part du

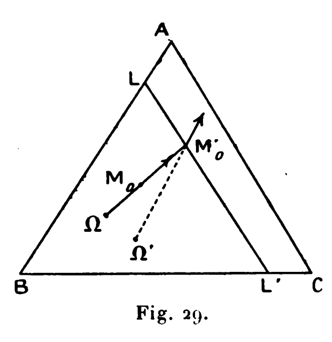


Fig. 29.

domaine du carbonate double et pénètre ultérieurement dans le domaine du carbonate simple en un point M'_0 de

la frontière, c'est ce point qu'il faudra considérer comme la position initiale et joindre au second point cardinal pour déterminer le parcours du point figuratif dans le domaine du carbonate simple. Ainsi le point figuratif aura d'abord cheminé dans le domaine du carbonate double suivant la droite ΩM_0, puis arrivé en M'_0, il continuera sa route suivant la droite $\Omega' M'_0$. Il subira donc en M'_0, à l'endroit où il change de domaine, une déviation comparable à la déviation d'un rayon lumineux changeant de milieu.

Il y a cependant une différence. En Optique, il y a un rayon qui ne subit pas de déviation en passant d'un milieu dans un autre d'indice de réfraction différent : c'est le rayon d'incidence normale. Ici, il y a une trajectoire qui ne subit pas de déviation en passant d'un domaine dans l'autre, mais ce n'est pas la trajectoire normale à la frontière, mais la trajectoire qui passerait à la fois par les deux points cardinaux Ω et Ω'. Ce fait ne peut pas se produire dans les conditions ordinaires de température et de pression. Cela pourrait se produire dans des conditions qui abaisseraient la ligne frontière LL' et la frontière de la zone inactive au-dessous des deux points cardinaux. Cette isocline commune aux deux réseaux aurait la propriété que tout point figuratif ayant quelque part sur elle son origine continuerait de la suivre pendant tout son trajet, à travers le triangle équilatéral, d'abord dans le domaine du carbonate double, puis dans le domaine du carbonate simple.

Préparation du carbonate de magnésium hydraté.

Les résultats que nous venons d'établir pour le carbonate simple nous permettent de résoudre les problèmes pratiques qui pourraient se présenter dans la préparation de ce sel.

I. Tout d'abord, pour préparer ce carbonate, il faut et il suffit que le point figuratif de la composition initiale du mélange générateur soit dans le domaine du carbonate

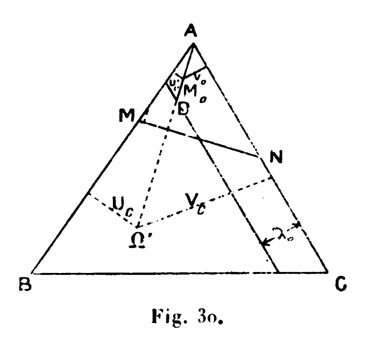


Fig. 30.

simple, et pour cela il faudra que la concentration de CO^3KH dans ce mélange soit inférieure à la valeur que possède λ à la température de l'expérience. Si par exemple on opère à une température et à une pression où la valeur de λ soit de 3 pour 100, il faudra que le pourcentage de CO^3KH dans le mélange soit inférieur ou au plus égal à 3 pour 100.

II. On peut remarquer ensuite que si l'on veut éviter toute perte de sel et opérer dans les meilleures conditions, il faut s'arranger pour que la trajectoire du point figuratif aille se terminer en A. Dans ces conditions, en effet, les deux sels mis en réaction, CO^3KH et sel soluble de Mg, seront exactement et simultanément épuisés à la fin de la double décomposition : il n'y aura perte ni pour l'un, ni pour l'autre. Il faut pour cela que le point figuratif soit à l'origine sur la droite D qui joint le sommet A au second point cardinal Ω'. Toutes les compositions centésimales initiales des mélanges ternaires qui seront représentées par un point figuratif situé sur le segment AD satisferont donc à la condition cherchée et assureront ainsi, avec une stricte économie, la préparation du carbo-

nate simple. Par la mesure de la distance de ces points au côté AC, on aura le pourcentage du sel de Mg, et par leur distance au côté AC, le pourcentage de CO^3KH dans le mélange; le pourcentage de l'eau sera la différence, avec 100, de la somme des deux pourcentages précédents.

III. Comme, dans le cas du carbonate double, nous pouvons nous passer de mesures sur le triangle équilatéral en connaissant les coordonnées du point cardinal. En se reportant à la figure 30, on voit en effet qu'on a les proportions

$$\frac{u'_0}{v'_0} = \frac{u'_c}{v'_c};$$

d'où

$$u'_0 = \frac{u'_c}{v'_c} v'_0 = \frac{28,5}{60,5} v'_0,$$

formule qui permet de calculer la concentration du sel de Mg, puisqu'on peut se donner la concentration initiale de CO^3KH v'_0.

IV. Enfin, on peut se passer de toute construction et de toute formule, non pas d'une façon approchée, mais absolument rigoureuse. Sachant le poids de CO^3KH, sur lequel on veut opérer, on calcule de suite le poids de sel soluble de Mg qui lui correspond à l'aide de l'équation de réaction. En employant ce poids de sel de Mg, on est sûr que les deux sels générateurs disparaîtront exactement en même temps, par conséquent que le point figuratif passera par le point A, condition nécessaire comme nous l'avons établi ci-dessus. Il n'y aura plus qu'à prendre une quantité d'eau suffisante pour que la concentration de CO^3KH dans le mélange soit inférieure à la valeur de λ à la température et à la pression où l'on opère.

X. — CAS OU LA DOUBLE DÉCOMPOSITION SE FAIT A TEMPÉRATURE VARIABLE.

Dans tous les développements qui précèdent, nous avons toujours formellement supposé que la double décomposition était à la fois isothermique et isobare, c'est-à-dire se faisait tout entière à température et à pression constante. On peut maintenant rechercher ce qui se passerait si la température ou la pression variait en cours de double décomposition.

Nous laisserons de côté l'influence de la variation de pression, parce que cette étude ne présente aucun intérêt pratique. Il n'en est pas de même des variations de température et il importe d'étudier la marche de la réaction dans un cas qui peut se présenter facilement. Nous allons donc rechercher, par l'emploi du triangle équilatéral, ce que doivent produire les variations de température survenues au cours d'une double décomposition effectuée sous la pression, supposée constante, de l'atmosphère, puis nous confronterons les prévisions de la théorie avec les enseignements de l'expérience.

Nous avons établi expérimentalement que la position de la droite frontière LL' qui sépare les domaines respectifs de formation du carbonate double et du carbonate simple, s'éloigne du côté AC par une élévation de température et s'en rapproche par un abaissement. Nous avons trouvé d'autre part, à l'aide du calcul, que la direction de la trajectoire du point figuratif à travers l'un de ces domaines s'obtient en joignant la position initiale du point figuratif dans ce domaine au point cardinal relatif à ce même domaine, le sens dans lequel la trajectoire est parcourue étant tel que le point figuratif s'éloigne du point cardinal. Ces données nous permettront de résoudre le problème que nous nous sommes posés.

Supposons, pour fixer les idées, qu'au début même de

la double décomposition, le point figuratif de la composition initiale du mélange ternaire soit situé dans le domaine de formation du carbonate double. C'est donc ce sel qui se dépose en premier lieu, et cela jusqu'au moment où le point figuratif franchit la frontière LL′ au point I (*fig.* 31). Ce point a donc décrit d'abord la trajec-

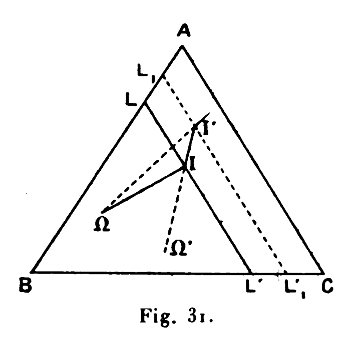


Fig. 31.

toire ΩI dans le domaine du carbonate double, puis il pénètre dans le domaine du carbonate simple en suivant le prolongement de la droite Ω′I. Si pendant le cheminement du point figuratif, à travers ce dernier domaine, la température de la liqueur s'abaisse avec une rapidité suffisante, la ligne frontière LL′ se déplacera parallèlement à elle-même en se rapprochant du côté AC et, par suite, elle pourra rattraper le point figuratif en I′ par exemple. Si la température continue de baisser et la ligne frontière de se rapprocher en conséquence de côté AC, le point figuratif va donc se trouver à nouveau en plein domaine de formation du carbonate double et, par conséquent, c'est ce dernier sel qui va se déposer, tandis que le point figuratif cheminera suivant le prolongement de la droite ΩI′.

On pourrait même théoriquement envisager le cas où la température de la liqueur subirait des oscillations diverses qui tantôt rapprocheraient, tantôt éloigneraient la frontière du côté AC; mais, au point de vue pratique,

il importe surtout de se préoccuper du cas où la température s'abaisse d'une façon continue pendant la double décomposition. C'est ce qui arrive par exemple quand on prépare à chaud les solutions des deux sels, puis qu'on les mélange et qu'on abandonne le tout sans se préoccuper de ce qui se produit pendant que se fait la double décomposition. Alors on constate que, conformément aux prévisions de la théorie, la nature du carbonate déposé peut changer à diverses reprises au cours de la précipitation.

Ainsi ayant voulu préparer d'un coup une assez grande quantité de carbonate simple, j'ai dissous 100^g de $MgCl^2.6H^2O$ et 100^g de CO^3KH dans 1400^g d'eau à une température de 45°. Le pourcentage de CO^3KH dans le mélange ternaire était de 7 pour 100 et, dans ces conditions, le point figuratif de la composition du mélange est situé dans le domaine du carbonate simple : c'est ce dernier sel qui se déposa tout d'abord au sein de la liqueur chaude. Le lendemain, la liqueur s'étant refroidie à la température du laboratoire (15°-16°), la double décomposition qui se continuait avec sa lenteur coutumière donnait une croûte de gros cristaux de carbonate double. Cela provenait de ce que le déplacement de la ligne frontière, vers le côté AC, avait été plus rapide que celui du point figuratif, ce dernier s'était trouvé en plein domaine de formation du carbonate double.

Mais, au bout de quelques jours, le point figuratif, par suite de la double décomposition et de la diminution du CO^3KH, rattrapait à son tour la ligne frontière, immobilisée par la température à peu près constante du laboratoire et rentrait dans le domaine du carbonate simple. A ce moment des aiguilles de ce dernier sel vinrent flotter à la surface du liquide, conformément aux prévisions que permet l'emploi du triangle équilatéral (1).

(1) Cette étude de l'influence des variations de la température sur la

CONCLUSION.

Nous avons donc vérifié, d'une façon complète, l'accord entre la théorie et l'expérience, puisque cet accord s'étend à tous les domaines entre lesquels nous avons été amenés à diviser l'aire du triangle équilatéral. Il nous sera bien permis de dire que cette concordance est d'autant plus remarquable que l'expérience avait précédé la théorie. Toutes les expériences dont nous avons rapporté les résultats ci-dessus ont été faites avant que nous eussions pensé à l'emploi possible du triangle équilatéral et édifié par conséquent les démonstrations mathématiques que comporte ce mode de représentation géométrique. Notre esprit n'était donc pas disposé à subir, dans la conduite de nos expériences, l'influence d'idées préconçues, même d'une façon inconsciente.

En outre, cet accord montre toute la fécondité du mode de représentation géométrique que nous avons adopté. Et il semble bien, qu'en dehors de l'emploi du triangle équilatéral, il soit impossible de définir avec exactitude les conditions de formation des deux carbonates que nous avons étudiés. L'échec de nos prédécesseurs dans cette voie montre suffisamment cette impossibilité. Comme nous l'avons vu dans la revue critique qui ouvre la première Partie de notre travail, ils avaient énoncé des conditions, dont les unes étaient manifestement arbitraires et dont les autres se présentaient avec une apparence

---

double décomposition n'est qu'un paragraphe d'un Chapitre plus général qui aurait pour titre *Variation d'étendue des domaines respectifs des deux carbonates sous l'influence des changements de température et de pression*. Cette étude peut se faire facilement par la discussion des équations qui relient les droites frontières des différents domaines à la température et à la pression. Mais comme elle est purement théorique, nous ne l'avons pas insérée dans ce travail, nous en avons seulement tiré la partie pratique que nous venons d'exposer ici.

rationnelle qui n'était qu'une illusion. Seul l'emploi du triangle équilatéral a pu nous permettre de faire la lumière sur cette préparation.

Il est permis, du reste, de prévoir que la même méthode pourrait permettre de résoudre à l'avenir des problèmes analogues. La double décomposition de deux sels en solution aqueuse est un phénomène banal en Chimie, ainsi que la participation de l'eau à cette réaction par la formation de sels hydratés. Mais ce qui est particulier à la double décomposition que nous venons d'étudier, c'est la possibilité d'obtenir deux sels hydratés différents (le carbonate double et le carbonate simple) suivant la composition initiale du mélange ternaire, et cela à une même température et à une même pression. Au contraire, dans la plupart des cas usuels, chaque sel hydraté susceptible de se former le fait surtout dans un certain intervalle de température et de pression qui lui est propre. Telle est la différence essentielle entre le cas ordinaire de la formation des sels hydratés par double décomposition et le cas que nous avons étudié. Mais tous les cas analogues à celui que nous venons de traiter dans cette seconde Partie seraient également justiciables de la même méthode.

XI. — ANALYSE DE QUELQUES PRÉCIPITÉS DE CARBONATE DOUBLE ET DE CARBONATE TRIHYDRATÉ.

Dans le Tableau suivant (p. 131) sont réunis quelques résultats d'analyse des carbonates obtenus par la méthode que je viens d'exposer. Auparavant, je ferai remarquer qu'on distingue très facilement les deux sels au microscope, même sous un faible grossissement. Les cristaux de $CO^3Mg.3H^2O$ sont des aiguilles très fines, qui parfois flottent librement dans l'eau mère, mais plus souvent semblent toutes rayonner d'un même point où elles paraissent fixées. Le carbonate double est en gros cristaux

prismatiques accolés les uns aux autres, en formant des macles. Il suffit d'avoir vu ces deux sortes de cristaux quelques fois pour les reconnaître facilement.

Dans les premières préparations, j'ai dosé soigneusement tous les éléments. Par la suite, après avoir reconnu les cristaux au microscope, je me suis contenté de doser un seul élément, MgO ou CO^2, pour constater la concordance de l'analyse chimique et de l'analyse microscopique. Comme cette concordance s'est toujours trouvée réalisée dans quelques essais je me suis contenté de l'examen microscopique.

Le dosage de MgO a été fait par le phosphate ammoniaco-magnésien.

Le dosage de K^2O par le chloroplatinate de potassium.

Le dosage du gaz carbonique a été dosé par la méthode suivante :

Principe. — Ces deux carbonates étant insolubles, le gaz carbonique a été dégagé par une dissolution de SO^4H^2,

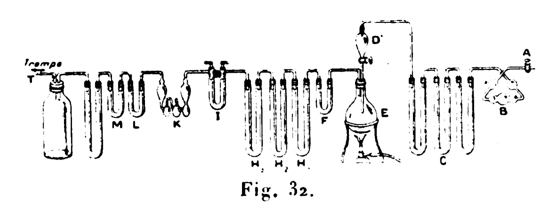


Fig. 32.

et recueilli dans de la potasse contenue dans des tubes tarés, dont l'augmentation de poids donne la quantité de gaz carbonique qu'ils ont absorbé.

Manuel opératoire. — Un poids connu de carbonate, 400^{mg} à 500^{mg}, est placé dans le petit ballon E (300^{cm^3}). Dans la boule D du tube à entonnoir, on met de l'acide sulfurique à $\frac{1}{10}$ (20 à 30^{cm^3}). L'appareil est alors prêt pour le dosage.

On commence par faire un léger vide dans tout l'appareil à l'aide de la trompe T, puis on laisse tomber goutte à goutte l'acide sur le carbonate. Il est bon de mettre quelques centimètres cubes d'eau dans le ballon avec le carbonate pour rendre l'attaque de l'acide plus régulière. Le CO^2 se dégage et, à la faveur du léger vide qui existe dans la partie gauche de l'appareil, se rend vers les tubes tarés. Il passe d'abord dans le tube F qui est vide et dont nous verrons le rôle tout à l'heure, puis dans le tube H_1 qui contient des perles mouillées de SO^4H^2, dans le tube H_2 qui contient de la ponce sulfurique, dans le tube H_3 qui contient de la ponce phosphorique, et enfin dans le tube témoin I qui contient aussi de la ponce phosphorique. Le gaz carbonique se dessèche dans les tubes H_1, H_2, H_3; le tube témoin montre qu'il arrive parfaitement sec aux tubes absorbants à potasse dont l'augmentation de poids ne sera due qu'au CO^3K^2 formé. Le tube témoin I porte deux robinets de verre qui permettent de le peser à l'abri de l'humidité de l'air.

Le gaz carbonique, parfaitement desséché, arrive d'abord dans un tube de Mohr, contenant de la potasse de densité 1,48 (40° Baumé); cette concentration est celle qui est indiquée pour avoir une solution qui ne mousse pas par le barbotage et dont la tension de vapeur soit très faible. Le gaz passe ensuite dans le tube taré L à potasse fondue dont le rôle est double : absorber le gaz carbonique qui aurait échappé au tube de Mohr et retenir l'eau enlevée à la dissolution de potasse. La somme de variations de poids de ces deux tubes donne le poids de gaz carbonique dégagé du carbonate.

Les tubes absorbeurs sont suivis d'un tube témoin M, renfermant de la potasse fondue qui absorberait le gaz carbonique et l'eau, s'il en avait échappé aux tubes K et L. Après le tube M, vient un grand tube N qui renferme aussi de la potasse fondue. Il sert à protéger tous les tubes

absorbeurs contre une rentrée accidentelle d'air, contenant du CO^2 ou contre la vapeur d'eau émise par l'eau qui coule dans la trompe. Après lui, se trouve un grand flacon O de 3^l, qui joue le rôle de volant, pour régulariser le vide produit dans l'appareil par la trompe.

Lorsqu'on a fait couler goutte à goutte tout l'acide sulfurique, le carbonate est totalement décomposé et le gaz carbonique remplit le ballon et les tubes desséchants; on fait alors passer dans l'appareil un courant d'air parfaitement desséché et privé de CO^2 pour l'entraîner vers les tubes absorbeurs.

A cet effet, l'orifice du tube à entonnoir D porte un bouchon traversé par un tube qui le relie et, par son intermédiaire, relie toute la partie gauche de l'appareil, à une série de trois tubes en U, les tubes C renfermant de la potasse fondue. En avant de ces tubes se trouve un barboteur à boules contenant une solution de soude. La branche libre de ce tube porte un caoutchouc qu'on peut serrer avec une pince à vis. On règle ainsi la vitesse de rentrée de l'air pour qu'il passe lentement dans la solution de soude et sur la potasse fondue où il doit laisser tout son gaz carbonique. Cette absorption est parfaite lorsqu'on voit passer distinctement chaque bulle à travers la solution de soude.

Avant de me servir de cet appareil, j'ai vérifié de la manière suivante, que les tubes destinés à retenir le CO^2 de l'air et que les tubes desséchants remplissaient parfaitement leur rôle.

J'ai fait passer pendant 5 heures un courant d'air dans l'appareil, après avoir mis de l'eau dans le ballon E. Cette eau a été chauffée pendant 30 minutes au voisinage de l'ébullition. Le tube témoin I n'a varié que de 2^{mg}, ce qui prouve que l'air s'est parfaitement desséché. Le tube témoin M n'a pas varié, ce qui prouve que l'absorption de CO^2 a été parfaite. Comme contrôle, la somme des va-

riations de poids des tubes absorbeurs K et L a été nulle, ce qui montre que le gaz carbonique avait bien été retenu par les tubes C. (Les deux tubes avaient varié de poids en sens inverse, parce que l'air se mouille un peu dans la solution de potasse et transporte ainsi de l'eau dans le tube absorbeur L.)

Pour faire un dosage de carbonate avec exactitude, il faut faire passer l'air dépouillé de CO^2, au moins pendant 4 heures, à la vitesse que j'ai indiquée. Vers la fin du dosage, on porte rapidement à l'ébullition le liquide qui se trouve dans le ballon E et qui pourrait retenir un peu de CO^2 en dissolution; il se dégage de la vapeur d'eau qui se condense dans le tube vide F, dont le rôle est donc d'empêcher les tubes desséchants H d'être mis trop rapidement hors d'usage. Pendant cette ébullition, il faut surveiller soigneusement la rentrée d'air en B, parce que l'augmentation de pression dans le ballon E pourrait produire un refoulement de l'air du côté des tubes C et causer une erreur de dosage. On peut éviter cet accident, soit en fermant la communication avec la partie droite de l'appareil au moyen du robinet du tube à entonnoir, soit en accélérant l'appel d'air de la trompe.

Cette méthode de dosage donne d'excellents résultats. Avant de l'employer pour des carbonates de formule inconnue, je l'ai expérimentée sur du bicarbonate de potasse. Elle m'a donné exactement le pourcentage connu de CO^2 dans ce sel. Dans la plupart des nombreux dosages que j'ai effectués, les variations maximum constatées ont été de 1^{mg} à 2^{mg}.

XII. — ANALYSE DE QUELQUES SELS.

Carbonate double $CO^3Mg.CO^3KH.4H^2O$.

Calculé pour $CO^3MgCO^3KH.6H^2O$. Pour 100.		Trouvé. III.	IV.	1	2.	5.
CO^2............	= 34,29	34	34,36	34,1	34	34,1
MgO...........	= 15,73	16,2	15,95	11	.	.
K^2O............	= 18,38	18,6	18,5	.	.	.
H^2O(p.différence)	= 31,6	.	.	.	.	.
	100,00					

Carbonate de magnésium $CO^3Mg.3H^2O$.

Calculé pour $CO^3Mg.3H^2O$. Pour 100.		Trouvé. 6.	11.	8.	10.	12.
CO^2............	= 31,79	31,6	31,9	31,7	31,2	31,5
Mg.O..........	= 29,16	29,8	29,7	29,6	.	.
$3H^2O$(par différ.)	= 39,05	.	.	.	.	.
	100,00					

Les carbonates portent le numéro de la préparation dont ils proviennent. Cette numérotation est la même que précédemment.

TROISIÈME PARTIE.

ÉTUDE SUR LES ÉQUILIBRES ENTRE LES SOLUTIONS DE CO^3KH ET LES DEUX CARBONATES $CO^3Mg.3H^2O$ ET LE CARBONATE DOUBLE $CO^3MgCO^3KH.4H^2O$.

I. — ÉTAT DES RECHERCHES ANTÉRIEURES SUR CES ÉQUILIBRES.

J'ai déjà expliqué, dans l'Introduction de ce travail, l'intérêt que présente la détermination de la nature des équilibres entre CO^3KH et les deux carbonates dont je viens d'étudier la préparation. Je rappellerai simplement en commençant l'état des recherches sur cette question.

M. Engel a trouvé (*loc. cit.*) que la combinaison du CO^3KH et du $CO^3Mg.3H^2O$ donnait du carbonate double et que, inversement, le carbonate double est décomposé par l'eau en CO^3KH qui se dissout et en $CO^3Mg.3H^2O$ insoluble. Ces réactions forment donc un système réversible et, par conséquent, limité. Le $CO^3Mg.3H^2O$, mis dans une solution de CO^3KH, se combine avec lui pour donner le carbonate double et la limite est atteinte et la réaction s'arrête quand la concentration de la solution en CO^3KH atteint une valeur déterminée à chaque température. De même, la décomposition du carbonate double par l'eau est limitée : le carbonate double se décompose jusqu'à ce que la concentration de la solution résultante de CO^3KH ait atteint une valeur déterminée à chaque température.

Ce résultat est d'accord avec la règle des phases. En effet, lorsque le système est en équilibre, il est partagé en trois phases : une phase liquide, la dissolution de CO^3KH, et deux phases solides, le carbonate double et le

$CO^3Mg.3H^2O$. Il est d'ailleurs formé de trois composants indépendants qui pourront être CO^3KH, $CO^3Mg.3H^2O$ et l'eau. Le système est donc bivariant. Si l'on se donne la température et la pression, la composition de chaque phase est déterminée.

Pour définir l'état d'équilibre auquel il aboutit, il suffira donc de déterminer la composition de la phase liquide, c'est-à-dire la composition de la dissolution. Dans le cas de la décomposition du carbonate double, la concentration de CO^3KH augmente jusqu'à une valeur limite; dans le cas de la combinaison, elle diminue jusqu'à une valeur limite.

Dans l'étude qu'il a faite de ces réactions, M. Engel affirme que ces deux limites ne sont pas les mêmes : d'après lui, ces deux réactions seraient limitées par deux courbes distinctes laissant entre elles une de ces régions que M. Duhem a appelé une région de *faux équilibres réels*.

Depuis que j'ai entrepris l'étude de ce système réversible très particulier, puisqu'il aboutit à deux limites pour une même température, Büchner a démontré qu'à $+20^o$ et à $+30^o$ ces limites se confondaient.

Comme je l'ai dit dans l'Introduction, il reste donc à voir ce qu'il en est de ces équilibres, depuis les températures les plus basses compatibles avec l'existence du système jusqu'à $+20^o$. Il ne sera pas inutile, non plus, qu'un troisième expérimentateur reprît ces recherches à $+20^o$ et à $+30^o$, en présence des résultats contradictoires obtenus antérieurement.

II. — LES PRODUITS DES DEUX RÉACTIONS AUX TEMPÉRATURES INFÉRIEURES A 20°.

Avant toute recherche, il faut s'assurer que les réactions précédentes sont bien les mêmes aux températures

inférieures à 15° qu'aux températures supérieures, c'est-à-dire que la combinaison de CO^3KH avec $CO^3Mg.3H^2O$ donne toujours le même carbonate double, et que la décomposition du carbonate double par l'eau, avec CO^3KH, le même carbonate de Mg trihydraté.

1° *Le carbonate double.* — Il n'y a pas de doute sur la formation du carbonate double au-dessous de 20°. On n'a jamais dit que $CO^3Mg.3H^2O$ en se combinant avec CO^3KH donne un autre sel que le carbonate double. Je l'ai préparé par ce procédé à toutes les températures, et l'analyse quantitative, comme l'examen microscopique des cristaux, ne m'a jamais montré un produit différent du carbonate double.

2° $CO^3Mg.3H^2O$. — Mais on peut douter que le carbonate double décomposé par l'eau donne toujours du $CO^3Mg.3H^2O$ au-dessous de 15°; voici pourquoi M. Engel dit (*loc. cit.*) que lorsqu'on fait réagir deux solutions de CO^3KH et de $MgCl^2.6H^2O$ « à température inférieure à 16° », on obtient du carbonate de Mg cristallisé en tables et que ce carbonate renferme 5^{mol} d'eau. Évidemment la décomposition du carbonate double n'est pas semblable à la préparation du $CO^3Mg.3H^2O$, puisque ce ne sont pas les mêmes sels qui sont en réaction. Mais cependant si, à basse température, on n'obtient plus par préparation directe du $CO^3Mg.3H^2O$, mais du $CO^3Mg.5H^2O$, ne faut-il pas supposer que le carbonate double, en se décomposant à ces mêmes températures, ne donnera plus $CO^3Mg.3H^2O$, mais $CO^3Mg.5H^2O$. Dans les deux cas, en effet, une seule condition a varié dans l'expérience : la température. Ce passage contient donc, non pas une preuve, mais une insinuation suffisante pour motiver des recherches.

Büchner (*loc. cit.*) dit qu'aux environs de 15° la décom-

position du carbonate double donne un autre hydrate. Il n'y a rien de plus que cette affirmation dans son Mémoire, ni si elle résulte d'expériences particulières, ni si elle a été puisée dans d'autres auteurs.

Knorre, dans le travail dont s'est servi Büchner pour la préparation des deux carbonates dont il s'agit, dit que toutes les préparations de $CO^3 Mg.3 H^2 O$ doivent être faites à des températures qui ne soient pas inférieures à 15° pour éviter la formation simultanée du carbonate cinq fois hydraté. A-t-il obtenu ce sel cinq fois hydraté? Il ne le dit pas; il affirme seulement qu'il n'a observé la formation du carbonate pentahydraté dans aucune préparation faite à la température ordinaire vers 17°.

A lire ces différents Mémoires, il semble que leurs auteurs n'aient fait que reproduire un travail antérieur, peut-être un Mémoire de Fritzsche déjà cité (1836). J'ai dit (p. 28) que, contrairement aux résultats de Berzélius, Fritzsche donne le $CO^3 Mg.3 H^2 O$ comme produit de décomposition du carbonate double. A basse température, il a obtenu *assez souvent* du carbonate pentahydraté mélangé au $CO^3 Mg.3 H^2 O$.

Cependant, il est essentiel de savoir si la courbe d'équilibre entre $CO^3 Mg.3 H^2 O$ et $CO^3 KH$ se prolonge aux basses températures, ou bien si elle est remplacée à des températures, par la courbe d'équilibre, entre $CO^3 KH$ et $CO^3 Mg.5 H^2 O$. J'ai donc fait une série d'expériences pour préparer $CO^3 Mg.5 H^2 O$. Voici mes résultats.

Par décomposition du carbonate double à ces basses températures (et c'est ce qu'il importait surtout d'étudier pour mes recherches), j'ai toujours obtenu les mêmes aiguilles de $CO^3 Mg.3 H^2 O$, mais un peu plus longues. Des examens au microscope, souvent répétés pendant plusieurs mois, ne m'ont jamais rien montré qui diffère de ce que j'ai toujours observé aux températures ordi-

naires vers 15°-17°. Les cristaux sont de plus grande dimension, mais n'ont pas du tout la forme de tables. Comme on ne peut pas se baser sur les résultats fournis par l'analyse de ce précipité, parce qu'on n'est jamais sûr par cette méthode d'avoir un sel pur et non mélangé de carbonate double non décomposé, il n'y a qu'un moyen de savoir ce qu'il en est de ces longues aiguilles de carbonate de Mg, c'est de les préparer par une méthode qui les donne exclusivement, sans mélange avec un autre sel. On les obtient ainsi par la méthode générale que j'ai donnée dans la première Partie : faire la préparation du carbonate de Mg avec une solution aqueuse de CO^3KH et d'un sel soluble de Mg, dont les proportions soient telles que le point figuratif du système soit dans le domaine de formation du carbonate simple de Mg. J'ai montré que, dans ces conditions, le produit obtenu était exclusivement du carbonate simple de Mg.

Ainsi, à la température de 7°, j'ai mis en expérience un mélange renfermant 1,5 pour 100 de CO^3KH; le point figuratif du système était bien dans le domaine de formation du $CO^3Mg.3H^2O$, puisque la ligne frontière à cette température correspond à une concentration de 2,2 pour 100 de CO^3KH. La réaction est lente et ne donne du sel qu'après 24 heures sans dégagement apparent de gaz carbonique. On n'obtient plus de fines aiguilles comme vers 15°-17°, mais de longues aiguilles ou bâtonnets à section hexagonale. A l'examen microscopique, on reconnaît les cristaux obtenus à la température ordinaire, mais agrandis dans toutes leurs dimensions. Ils sont parfois isolés, parfois groupés, et semblent radier d'un même point. La majeure partie du précipité obtenu dans cette préparation a été soigneusement examinée au microscope avant d'être soumise à l'analyse : il n'y avait que de longues aiguilles. Ces cristaux lavés

et séchés à basse température ont donné les chiffres suivants à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $CO^3Mg.3H^2O$
CO^2.........	31,5 pour 100	31,9 pour 100
MgO........	29 »	28,98 »

Plusieurs analyses effectuées sur les cristaux obtenus par des préparations faites à des températures allant de 3° à 10° ont donné ces chiffres particulièrement concordants. D'où je conclus que les longues aiguilles formées dans la décomposition du carbonate double à basse température, identiques aux cristaux dont je viens de donner l'analyse, sont bien du $CO^3Mg.3H^2O$. Ils doivent leur longueur et leur grosseur à la lenteur de la cristallisation à ces basses températures.

Même en partant d'une concentration quelconque, on arrive à ces longs cristaux aux basses températures. Une solution de CO^3KH (150^{cm^3}), à la concentration de 9 pour 100, et de 10^g de $MgCl^2.6H^2O$ à la température de 8°, a donné d'abord du carbonate double (conformément à la règle). Les cristaux furent séparés de l'eau mère, qui fut de nouveau abandonnée à la cristallisation. Après 20 jours apparurent de longs prismes, de longues aiguilles accolées à quelques gros cristaux de carbonate double. La concentration de CO^3KH était alors de 0,8 pour 100 et le point figuratif du système se trouvait dans le domaine de formation du $CO^3Mg.3H^2O$. Les cristaux obtenus par cette méthode ne peuvent être soumis à l'analyse parce qu'ils sont souillés de carbonate double : l'identité des formes cristallines avec ceux des préparations précédentes montre que c'est du $CO^3Mg.3H^2O$.

De tout ce qui précède, je conclus rigoureusement : la décomposition du carbonate double et la combinaison de $CO^3Mg.3H^2O$ avec CO^3KH donnent les mêmes produits aux basses températures et aux températures

de 15° à 30°. Ainsi les courbes obtenues à basse température seront bien le prolongement de celles qu'on trace aux températures comprises entre 15° et 20°.

Cette question préalable étant résolue, l'étude que j'ai entreprise revient à établir très exactement les courbes d'équilibres des deux réactions aux températures inférieures à 20°. De leur examen découleront les conclusions nécessaires sur la nature des équilibres auxquels ce système donne lieu.

III. — LES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DE L'ÉQUILIBRE.

Pour tracer ces courbes, il faut déterminer les conditions de l'équilibre entre les températures de 0° et de 20°. Mais comment reconnaître que l'équilibre est atteint et en déterminer les conditions.

La composition de la phase liquide à l'état d'équilibre se détermine facilement par un titrage alcalimétrique de la solution. Pour chaque dosage, une certaine quantité de liquide est prélevée après agitation et filtrée, et c'est sur ce liquide clair qu'est pris l'essai pour le titrage au méthylorange. On trouve ainsi le poids de CO^3KH contenu dans 100^{cm^3} de la solution, c'est-à-dire la composition de la phase liquide. En remarquant que le poids moléculaire de CO^3KH est de 100, on établit facilement que le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique normal nécessaire pour saturer 10^{cm^3} de la solution représente le poids de CO^3KH dissous dans 100^{cm^3} de la solution.

Il est beaucoup plus délicat de reconnaître que l'état limite est atteint. Comme ces réactions sont très lentes, on peut toujours craindre une erreur qui consisterait à prendre pour un état d'équilibre réel un état d'équilibre qui ne serait que transitoire, apparent. Il importe pour cela de se mettre en garde contre les phénomènes de sursaturation, de retard à la cristallisation, car tout ce qui

peut retarder une réaction prend une grande importance dans les réactions lentes.

Voici comment j'ai opéré pour être sûr que mes résultats correspondaient à un véritable état d'équilibre. J'ai employé trois moyens :

1. Durée et marche des expériences.

J'ai donné à mes expériences une durée illimitée jusqu'à ce que les résultats se maintiennent rigoureusement constants. On trouvera plus loin en détail ces durées avec chaque expérience.

Pour faire une expérience, je commence par fixer exactement les conditions initiales du système : volume d'eau, poids des sels mis en expérimentation, et surtout le titre alcalimétrique de la solution d'où je déduis la concentration en CO^3KH. Au début, le titre alcalimétrique varie assez rapidement, puis s'établit à une valeur qui semble constante : c'est alors que j'ai prolongé la durée de l'expérience qui est très lente. J'agite fréquemment pour renouveler les surfaces en contact avec la solution. Cette agitation a encore pour effet d'empêcher les sursaturations. locales, les retards à la cristallisation s'il pouvait s'en produire. Ces phénomènes d'ailleurs ne se prolongeraient pas, dans ces conditions, à cause de la présence simultanée des deux phases solides et de l'agitation qui répand partout les germes cristallins.

Dans la décomposition du carbonate double, il serait parfaitement inutile de prolonger la durée des expériences si l'on ne se mettait en garde contre une cause d'erreur possible, qui n'a jamais été signalée, mais à laquelle j'ai été amené à penser en suivant la marche de plusieurs expériences. Elle proviendrait d'une transformation superficielle des cristaux qui empêcherait l'action de se poursuivre et pourrait faire croire faussement que l'état d'équi-

libre est atteint. Ainsi, lorsqu'on met du $CO^3Mg.3H^2O$ dans une solution de CO^3KH, on peut craindre que ce soient de préférence les parties extérieures des cristaux qui se recouvrent du carbonate double formé, à cause de l'insolubilité de ce sel; il se formerait ainsi, autour des cristaux de $CO^3Mg.3H^2O$, une enveloppe protectrice qui empêcherait le cristal d'être en contact avec la solution et de subir son action. Ce phénomène, s'il se produit, doit être difficile à constater, car, en examinant les cristaux au microscope, je les ai toujours vu nettement cristallisés dans leur forme particulière, soit le carbonate double, soit le $CO^3Mg.3H^2O$. Cependant quelques singularités dans la marche de certaines expériences m'ont fait mettre en garde contre cette cause d'erreur de la manière suivante. Lorsque l'équilibre semble atteint par l'invariabilité du titre alcalimétrique, j'ajoute une nouvelle quantité des deux sels. De la sorte, si l'équilibre définitif n'est pas atteint, à cause d'un revêtement de sel insoluble, les cristaux ajoutés produiront une variation du titre alcalimétrique et amèneront le système à l'équilibre réel.

2. Déplacement du système à l'état d'équilibre par variation de la concentration.

Pour m'assurer que l'état d'équilibre est atteint, afin d'en déterminer avec précision les conditions, j'opère encore de la manière suivante. Lorsque le système paraît en équilibre, je fais varier un peu les conditions dans lesquelles il se trouve à ce moment; le point figuratif se déplace et vient dans l'une des régions qui sont situées de part et d'autre de la courbe d'équilibre. Le système, étant alors abandonné à lui-même, sera le siège d'un phénomène ayant pour résultat d'amener le point figuratif sur cette courbe où il sera de nouveau en équilibre.

C'est ainsi que dans le cas d'un système formé d'un liquide et de sa vapeur, si l'on amène, par augmentation de pression, le point figuratif de M, où il est en équilibre,

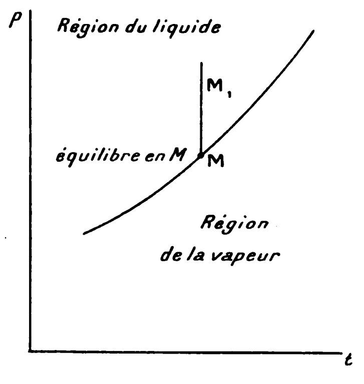


Fig. 33.

en M_1, et qu'on abandonne le système à lui-même, il ne restera pas dans les conditions déterminées par les coordonnées du point M_1 ; on sait qu'il va se liquéfier de la vapeur jusqu'à ce que les coordonnées redeviennent celles du point M. Ceci suppose évidemment qu'on a pris les précautions nécessaires pour éviter le phénomène de retard à la condensation.

J'applique cette méthode de la manière suivante. S'il s'agit de la limite de décomposition du carbonate double, lorsque le titre alcalimétrique est constant et que le système paraît en équilibre, j'ajoute de l'eau. La concentration diminue et le système est placé dans un état qui n'est pas identique au précédent : du carbonate double se décompose de nouveau et la concentration doit reprendre sa valeur primitive si dans le premier état le système était dans les conditions de l'équilibre. De même, j'élève la concentration par addition de CO^3KH : alors du $CO^3Mg.3H^2O$ provenant de la décomposition du carbonate double, se recombine avec CO^3KH pour ramener

la concentration à sa valeur primitive quand il y avait équilibre. J'opère de même dans le cas de la combinaison de $CO^3Mg.3H^2O$ avec CO^3KH.

Le premier résultat de cette méthode est de donner avec une grande précision les conditions de l'équilibre à chaque température. On peut aussi remarquer que ces déplacements de l'équilibre sont très utiles pour détruire les résistances passives et les frottements chimiques, s'il pouvait s'en produire, au voisinage de l'équilibre.

Mais cette méthode est encore précieuse pour découvrir les *faux équilibres réels*. J'ai supposé, dans ce qui précède, que les régions de combinaison et de décomposition avaient pour limite une courbe d'équilibre commune. Mais supposons que les courbes d'équilibre des deux réactions inverses ne soient pas confondues (*fig.* 34) (c'est même une certitude d'après le travail de M. Engel), elles laisseraient alors entre elles une région dont elles seraient les limites supérieures et inférieures. Qu'en serait-il des points de cette région ? Si les systèmes placés dans les conditions qui correspondent aux coordonnées de ces points sont en équilibre chimique, nous aurons ainsi des équilibres donnés par une inégalité : il y aura équilibre à chaque température pour tous les systèmes dont la concentration en CO^3KH sera comprise entre deux valeurs limites qui seront les limites correspondantes de la combinaison et de la décomposition. Tous ces points formeront une région de *faux équilibres réels*. Ce cas est représenté sur la figure 34.

D'après la manière dont j'opère, si la courbe de décomposition du carbonate double est limitée par une région de *faux équilibres réels*, en augmentant la concentration de CO^3KH d'un système qui a atteint l'équilibre, on le placera dans la région des *faux équilibres réels*, et il y restera en équilibre chimique. De même, si la région de combinaison de CO^3KH et de $CO^3Mg,3H^2O$ est limitée par

une région de *faux équilibres réels,* en abaissant la concentration d'un système à l'état d'équilibre dans ces

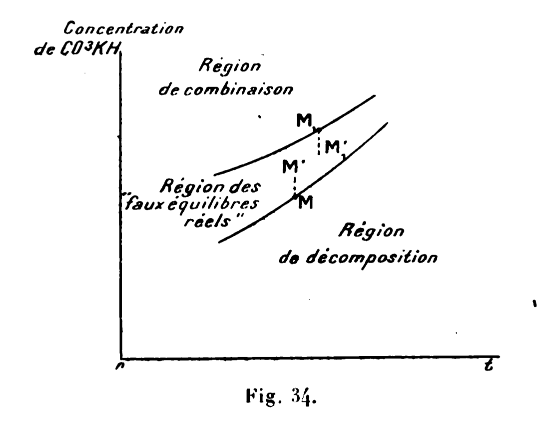


Fig. 34.

conditions, le point figuratif du système viendra dans cette région d'équilibres réels, le système ne sera le siège d'aucun phénomène et restera en équilibre chimique.

3. Déplacement d'un système en équilibre par variation de température.

Je mets le système en équilibre à une température un peu supérieure à celle où je veux opérer, puis je laisse refroidir lentement jusqu'à cette température. Le point figuratif décrit la courbe d'équilibre et s'arrête à la valeur qui correspond à la température qu'on veut étudier.

On peut remarquer que cette méthode donne des résultats, même si le système n'est pas exactement à l'équilibre à la température supérieure, s'il est seulement au voisinage de l'équilibre. Le refroidissement l'amènera d'abord sur la courbe d'équilibre, puis il décrira cette courbe et s'arrêtera à la valeur qui correspond à la température inférieure.

Ce mode d'opérer est particulièrement utile, si l'on

devait rencontrer une région de *faux équilibres réels*, car on peut opérer assez rapidement pour que l'abaissement de température se fasse plus vite que la réaction qui produit l'abaissement du titre alcalimétrique. Alors le point figuratif du système se trouve dans la région située au-dessus de la courbe d'équilibre et le système devient le siège du phénomène qui correspond à la région dans laquelle il se trouve. Si c'est une région de *faux équilibres réels*, comme elle a la propriété que tous ses points représentent des états d'équilibre, le système restera en équilibre.

Ces diverses méthodes donnent des résultats qui se contrôlent les uns les autres. La deuxième, par déplacement de l'état d'équilibre en faisant varier la concentration, est la plus rigoureuse et la plus rationnelle, parce qu'elle fait une application directe de la méthode employée en Mécanique pour reconnaître si un équilibre est réel ou apparent. Je ne l'ai vue employée nulle part, même par les auteurs qui se sont occupés de ces questions d'équilibre. La troisième méthode a surtout une valeur confirmative ; cependant, dans ces recherches dominées par la question des faux équilibres réels, elle a une valeur particulière à ce point de vue.

IV. — MANUEL OPÉRATOIRE.

Produits.

J'ai donné longuement, dans la première Partie, la manière de préparer les sels dont je me suis servi. J'ai aussi donné leur analyse qui établit leur pureté.

Je n'ai qu'un mot à dire sur le $CO^3Mg.3\,H^2O$. La formation de ce sel est très lente aux températures ordinaires et il ne s'en fait que de petites quantités à cause de la faible concentration à laquelle il faut opérer. Si l'on veut aller vite ou en obtenir de grandes quantités, il faut

opérer à chaud, mais alors on se place dans des conditions défavorables.

En effet, au cours de mes recherches, j'ai remarqué que, lorsque ce sel a été maintenu pendant longtemps aux températures de 35°-40° et au-dessus, il perd, d'une manière très notable, sa propriété de se combiner avec le CO^3KH. On dirait alors qu'il est *cuit*, comme on dit de certains oxydes qui ont été chauffés. Mais alors, en préparant ce sel à ces températures, on risque d'obtenir un produit peu actif, ce qui pourrait causer une grave erreur sur la détermination de la fin de sa combinaison avec CO^3KH. On pourrait croire la réaction achevée, lorsqu'elle ne serait qu'arrêtée, parce que l'activité du sel préparé à chaud serait épuisée.

Partant de cette remarque, je n'ai employé dans mes expériences que du $CO^3Mg.3H^2O$ préparé à température inférieure à 20°, et même généralement à la température où je devais opérer. Dans certains cas, j'ai préparé ce carbonate au sein même de la solution mise en expérience, par décomposition préalable d'une certaine quantité de sel double afin d'avoir, si je puis dire, du $CO^3Mg.3H^2O$ *naissant*.

Appareils.

J'ai opéré dans deux sortes d'appareils. D'abord un cylindre de bronze, nickelé intérieurement pour éviter une faible attaque du cuivre par CO^3KH. Il était muni d'un agitateur à palettes mis en marche par un moteur électrique. J'ai constaté qu'il n'était pas nécessaire d'avoir une agitation aussi continue, la vitesse de réaction n'en devient pas bien plus grande. L'appareil porte un thermomètre plongeant dans la masse liquide et un robinet de prise d'essai. Cet appareil exige de grandes quantités de sel à cause de sa contenance de 10^l.

J'ai opéré ensuite habituellement dans des fioles à fond plat de 250$^{cm^3}$ de capacité. La fiole est à peu près remplie pour chaque expérience, puis bouchée. L'agitation est facile et fréquemment renouvelée.

Températures.

Pour avoir des températures constantes pendant longtemps, je ne pouvais songer à l'emploi de thermostats, à cause des limites de température entre lesquelles je voulais opérer. Les plus basses températures qu'on puisse obtenir avec un brûleur quelconque sont supérieures à celles auxquelles je devais expérimenter. Mais il est à remarquer que parmi ces températures, celles comprises entre 8° et 20°, sont faciles à obtenir pendant longtemps au cours d'une année. Je les ai trouvées dans des appartements peu fréquentés et dans des caves. Le thermomètre, pour chaque essai que je donne, a varié au plus d'un degré; cette variation est négligeable, étant donnée la longue durée des expériences. Le cylindre de bronze, ainsi que les fioles à fond plat, étaient placés dans un grand récipient en tôle contenant de 140^l à 150^l d'eau : cette masse d'eau a joué le rôle de volant contre les variations de température qui auraient pu se produire brusquement.

J'ai trouvé les températures de 0° à 8° à la Société frigorifique de Lyon, qui possède des salles à ces températures, et dont la constance est contrôlée par des thermomètres enregistreurs. J'ai en ma possession les graphiques des thermomètres pendant mes expériences [1].

---

(1) Je tiens à exprimer ici toute ma reconnaissance à M. Bureau, directeur de la Société frigorifique de Lyon, pour l'amabilité avec laquelle il a mis à ma disposition les salles à température constante dont j'avais besoin. Qu'il me permette aussi de louer la manière scientifique avec laquelle il fait cette installation frigorifique, ce qui permet d'y conduire des expériences avec la même rigueur que dans un laboratoire.

V. — LES ÉQUILIBRES ENTRE 1° ET 20°.

Dans toutes les expériences qui suivent, les durées sont données en jours, sauf pour les expériences à 1° et à 5°, où elles sont données en mois.

Les limites sont exprimées par le nombre de centimètres cubes de SO^4H^2 normal nécessaires pour saturer 10^{cm^3} de la solution. Ce nombre donne aussi le poids en grammes de CO^3KH dissous dans 100^{cm^3} de la solution : c'est ce nombre que j'ai appelé la *concentration de la solution.*

A 1°.

A la température de 1°, huit systèmes ont été mis en expérience ; ces huit systèmes sont ainsi constitués :

			Concentrations.
1.	10^g de carbonate double	250^{cm^3} d'eau.........	0
2.	»	250^{cm^3} sol. de CO^3KH.	0,6
3.	»	»	0,9
4.	10^g de carbonate double 5^g de CO^3Mg3H^2O	»	1,4
5.	»	»	1,7
6.	»	»	2,1
7.	10^g de sel double 8^g de CO^3Mg3H^2O	»	2,7
8.	»	»	3,8

Ces systèmes ont été choisis de telle sorte que, pour les uns, il y ait combinaison, et, pour les autres, il y ait décomposition, sans savoir d'avance quelle est la limite de ces deux phénomènes. Les résultats qu'ils ont donné se trouvent dans le Tableau suivant :

Nos des essais.	Concentrations. 6 juillet.	8 oct.	12 nov.	8 déc.	8 fév.
1	0	1,5	1,9	2,05	2,2
2	0,6	1,9	1,8	2	2,2
3	0,9	1,85	2	2	2,2
4	1,4	1,9	2	2	2
5	1,7	2	2	2	2,1
6	2,1	2,2	2	2,1	2,1
7	2,7	2,1	2,1	2	2,1
8	3,8	2,5	2,5	2,4	2,4

Il suffit d'examiner ces chiffres pour remarquer :

1° Que dans les systèmes 1, 2, 3, 4, 5, il y a eu décom-

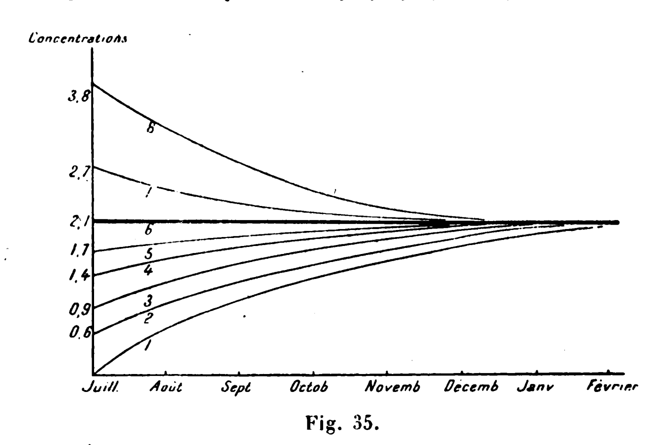


Fig. 35.

position, et dans les systèmes 7, 8 combinaison;

2° Que, après huit mois, les limites de combinaison et de décomposition sont les mêmes.

A 5°.

A cette température huit essais ont été mis en expérience. Ils étaient composés de 5g de carbonate double et de 5g de carbonate simple, dans une solution de CO^3KH de 250cm³ et dont les concentrations étaient les suivantes :

Nos des essais.	Concentration.
1	1,5
2	1,75
3	2
4	2,3
5	2,5
6	2,8
7	3,15
8	3,4

Les résultats de la réaction sont dans le Tableau suivant :

Nos des essais.	Concentrations. 2 juillet.	4 août.	6 sept.	8 oct.	13 nov.	8 déc.	8 fév.
1	1,5	1,8	2	2,2	2,3	2,35	2,4
2	1,75	2	2,2	2,3	2,3	2,35	2,45
3	2	2,3	2,3	2,3	2,35	2,35	2,45
4	2,3	2,3	2,3	2,3	2,35	2,45	2,5
5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,3	2,5	2,4
6	2,8	2,7	2,6	2,6	2,3	2,2	2.3
7	3,15	2,95	2,75	2,6	2,5	2,5	2,5
8	3,4	3,1	2,9	2,7	2,7	2,7	2,7

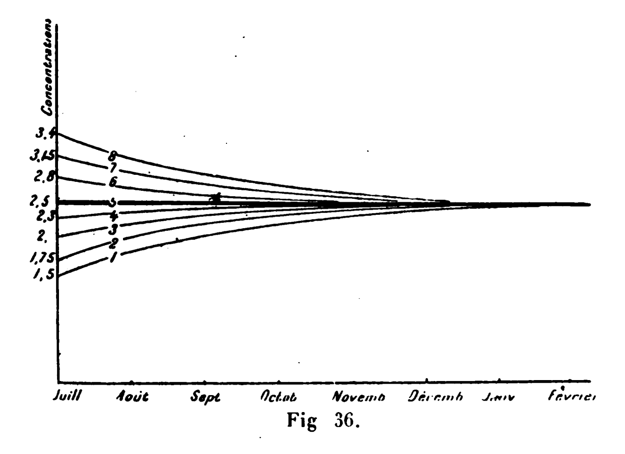


Fig 36.

D'après ces chiffres, on remarque :

1° Que les systèmes 1, 2, 3, 4 ont été le siège de décomposition et les systèmes 6, 7, 8, le siège de combinaisons ;

2° Qu'après huit mois les limites de combinaison et de décomposition sont les mêmes.

Décomposition du carbonate double.

A 5°-6°.

Système mis en expérience { eau.............. 200^{cm^3} ; carbonate double. 20^g }

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour	0	
2 jours	1,8	
6	1,8	
12	1,9	
18	2,3	J'ajoute 50^{cm^3} d'eau pure; la concentration passe à 1,7.
	1,7	
20	2,2	
45	2,4	
50	2,4	

A 7°.

Système mis en expérience { eau.............. 100^{cm^3} ; carbonate double. 25^g }

Durée.	Concentration.
0 jour........	0
1	1,9
2 jours	2.2
3	2,3
6	2,7

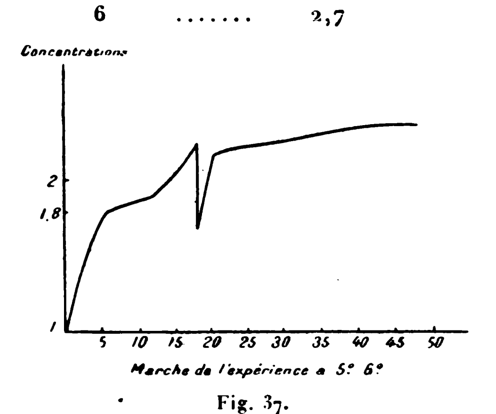


Fig. 37.

A 11°-12°.

I. Système mis en expérience { eau.............. 100g / carbonate double. 10g }

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour......	0	
2 jours.....	3,3	
4	3,3	
5	3,3	Addition de carbonate double.
10	3,25	

II. Système mis en expérience { 100^{cm^3} solut. de CO^3KH à la concent. de 2,7 / 5g carbonate double / 5g $CO^3Mg.3H^2O$ }

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour......	2,7	
5 jours.....	2,8	
9	3	
15	3,2	Addition des deux carbonates.
20	3,2	
45	3,2	

III. Système mis en expérience { eau.............. 100g / carbonate double.. 10g }

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour....	0	
2 jours...	1,65	
5 ...	2,1	Add. de 10g de carbonate double.
7 ...	2,45	
10 ...	2,6	Déplacement du système par
15 ...	2,6	addition d'eau; la concen-
	2,2	tration devient 2,2.
17 ...	2,4	
20 ...	2,5	
23 ...	2,6	
27 ...	2,8	
30 ...	3	
35 ...	3	Addit. de carbonate double.
36 ...	3,1	
37 ...	3,1	
40 ...	3,1	

IV. Système mis en expérience } 190 cm³ sol. de CO^3KH au titre de 2,6
10 g carbonate double

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour....	2,6	
1 ...	2,85	
4 jours...	2,9	
5 ...	2,9 3,3	Déplacement du système par addit. de CO^3KH qui élève le titre à 3,3.
6 ...	3,25	
8 ...	3,2	
9 ...	3,2 2,4	Déplacement du système par addit. d'eau : le titre devient 2,4.
12 ...	2,5	
17 ...	2,6 3	Addition de 10 g de carbonate double et élévation du titre à 3.
19 ...	3	
24 ...	3	
27 ...	3	
31 ...	3,1	
34 ...	3,1	
39 ...	3,1	
44 ...	3,1	

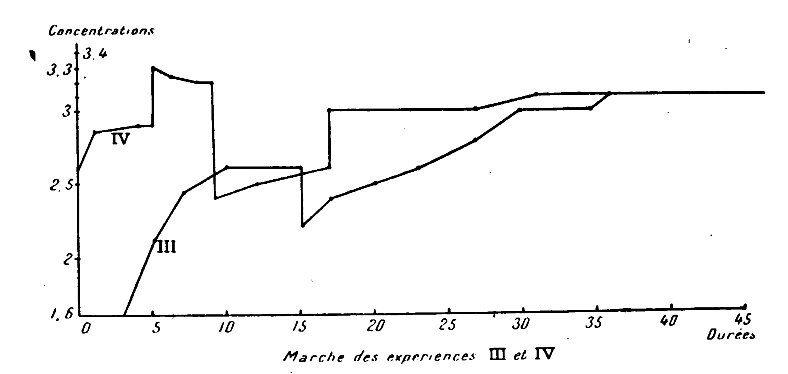


Fig. 38.

A 17°.

I. Système mis en expérience:
- 100$^{cm^3}$ solution de CO^3KH à 5,25 pour 100 à la température de 35°
- 25^g carbonate double
- 4^g $CO^3Mg.3H^2O$

Ce système est refroidi à 17°, la concentration devient 3,8 et s'y maintient.

II. Système mis en expérience:
- 80$^{cm^3}$ solution de CO^3KH à 5,21 pour 100 à la température de 35°
- 15^g de carbonate double
- 6^g $CO^3Mg.3H^2O$

Ce système est refroidi à 17° ; la concentration devient constante à 3,8.

En résumé, par des méthodes diverses, en opérant avec des systèmes très différents, voici les limites observées pour la décomposition du sel double aux diverses températures :

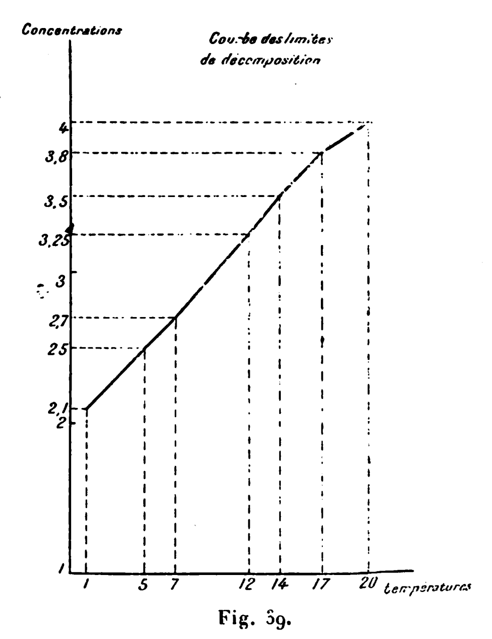


Fig. 39.

Limites.

Températures.			
1°	8 expériences	moyenne ...	2,1
5°	8 expériences	moyenne ...	2,5
7°		...	2,7
12°	3,1 ; 3,2 ; 3,2 ; 3,25	moyenne ...	3,2
14°		...	3,5
17°	2 expériences	moyenne ...	3,8
20°		...	4

Combinaison de $CO^3Mg.3H^2O$ avec CO^3KH.

A 8°-9°.

I. Système mis en expérience { 200^{cm^3} sol. de CO^3KH à 3 p. 100, 4^g $CO^3Mg.3H^2O$

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour	3	
2 jours	2,85	
4	»	
7	»	
10	»	Addition de $CO^3Mg.3H^2O$.
15	2,8	
17	2,85	
18	2,85	
36	2,85	

II. Système mis en expérience { 260^{cm^3} sol. de CO^3KH à 3,7 p. 100, 6^g $CO^3Mg.3H^2O$

Durée.	Concentration.
0 jour........	3,7
2 jours	3
4	3
7	2,85
10	»
15	»
17	»
34	2,8

A 10°-11°.

I. Système mis en expérience { 190^{cm^3} sol. de CO^3KH à 3,15 p 100 ; 10^g $CO^3Mg.3H^2O$ }

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour....	3,15	
1 ...	3,5	L'élévation du titre est due à la dissolution de $CO^3Mg.3H^2O$.
4 jours...	3,5	Ceci ressort d'une expérience directe où 10^g de $CO^3Mg.3H^2O$ ont été mis avec 190^{cm^3} d'eau.
7 ...	3,25	
11 ...	3,25	
14 ...	3,2	
18 ...	3,8	
20 ...	3,1	
22 ...	3,1	
25 ...	3,1	

II. Système mis en expérience { 115^{cm^3} sol. de CO^3KH à 4,8 p. 100 ; 10^g $CO^3Mg.3H^2O$ }

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour....	4,8	
1 ...	5,1	L'élévation du titre à la même cause que dans l'expérience I.
3 jours...	5,1	
4 ...	4,4	
6 ...	4	
7 ...	3,8	Déplacement du système. Addit. de CO^3KH : le titre devient 4,3.
	4,3	
9 ...	3,7	
11 ...	3,5	
14 ...	3,4	
17 ...	3,3	
20 ...	3,05	
22 ...	3,05	

A 10°.

Système mis en expérience { 70^{cm^3} solut. de CO^3KH à 3,8 p. 100 ; 20^g carbonate double ; 5^g $CO^3Mg.3H^2O$ }

Ce système a une concentration égale à 3,8 à la température de 25°; il est refroidi à 10°, la concentration

devient 3. Le système est porté de nouveau à 30° où la concentration devient 4,9, puis il est refroidi à 11°, où la concentration devient 3,2.

A 11°-12°.

I. Système mis en expérience { 190$^{cm^3}$ sol. de CO^3KH à la concentr. de 3,9 ; 10^g $CO^3Mg.3H^2O$ }

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour....	3,9	L'élévation du titre vient de la dissolution de $CO^3Mg.3H^2O$.
2 jours...	4,3	
4 ...	4,3	
5 ...	4,25	
7 ...	4,2	
12 ...	4,2	
14 ...	3,9	
16 ...	3,9	
17 ...	3,9	J'abaisse le titre à 3,4 par add. d'eau
	3,4	à cause de la const. du titre à 3,9.
19 ...	3,3	
23 ...	3,15	
26 ...	3,1	
34 ...	3,1	

II. Système mis en expérience { 150$^{cm^3}$ sol. de CO^3KH à la concentr. de 4,2 ; 40^g carbonate double ; 10^g $CO^3Mg.3H^2O$ }

Ce système a la concentration de 4,2 à la température de 25°.
J'abaisse rapidement la température à 11°; le titre s'abaisse à 3,2 et s'y maintient 24 jours.

A 16°.

I. Système mis en expérience { 90$^{cm^3}$ sol. de CO^3KH à 4,7 p. 100 ; 10^g carbonate double }

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour....	4,7	
1	4,7	
2 jours...	4,7	
4 ...	4,6	Pas de variation après 4 jours. Pas de décomposition. J'ajoute 7^g de $CO^3Mg.3H^2O$: le sys-
5 ...	3,9	tème renferme alors les 3 phases.

Durée.		Concentration.	Observations.
10 jours	...	3,7	
12	...	3,7	Le système à la concent. de 4,7 était
15	...	3,7	dans la région de combinaison.

II. Système mis en expérience $\begin{cases} 95^{cm^3} \text{ sol. de } CO^3KH \text{ à } 6,25 \text{ p. } 100 \\ 10^g \text{ carbonate double} \end{cases}$

Durée.		Concentration.	Observations.
0 jour	....	6,25	
1	....	6,25	
2 jours	...	6,25	Le système n'est pas dans la région de décomposition. J'ajoute 7^g de $CO^3Mg.3H^2O$ p. av. les 3 phases.
3	...	4,6	
7	...	3,9	Addit. de $CO^3Mg.3H^2O$.
10	...	3,9	
12	...	3,9	Le système était dans la région de
14	...	3,9	combinaison.

II. Système mis en expérience $\begin{cases} 90^{cm^3} \text{ sol. de } CO^3KH \text{ à } 7 \text{ p. } 100 \\ 10^g \text{ carbonate double.} \end{cases}$

Durée.		Concentration.	Observations.
0 jour	....	7	
1	....	7	
2 jours	...	7	J'ajoute 7^g de $CO^3Mg.3H^2O$
3	...	4,8	
7	...	3,8	
9	...	3,8	
11	...	3,8	Le système était dans la région de
12	...	3,8	combinaison.

IV. Système mis en expérience $\begin{cases} 90^{cm^3} \text{ sol. de } CO^3KH \text{ à } 8,1 \text{ p. } 100 \\ 10^g \text{ carbonate double} \end{cases}$

Durée.		Concentration.	Observations.
0 jour	....	8,1	
1	....	8	
2 jours	...	8	J'ajoute 7^g de $CO^3Mg.3H^2O$.
3	...	4,2	
5	...	3,8	J'ajoute de $CO^3Mg.3H^2O$.
10	...	3,8	Le système était dans la région de
12	...	3,8	combinaison.

En résumé, à ces diverses températures, avec des systèmes initialement très divers, j'ai trouvé les limites suivantes pour la combinaison de $CO^3 Mg . 3 H^2 O$ avec $CO^3 KH$.

Limites.

Températures.			
1°	8 systèmes	moyenne...	2,1
5°	8 systèmes	moyenne...	2,5
8°	2,85 2,8	moyenne. .	2,8
10°	3,1 3,05	moyenne...	3,07
12°	3,1 3,2 3,2	moyenne...	3,2
16°	3,7 3,9 3,8 3,8	moyenne...	3,8
20°			4



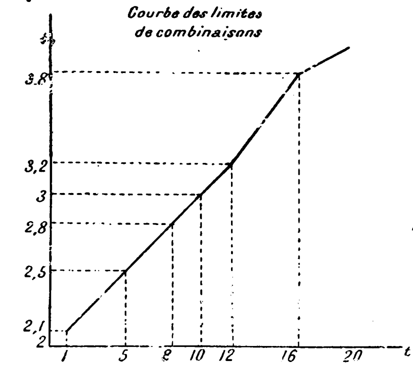


Fig. 40.

COMPARAISON DES LIMITES DES DEUX RÉACTIONS INVERSES.

Température.	Combinaison.	Décomposition.
1°	2,1	2,1
5°	2,5	2,5
7°		2,7
8°	2,8	
10°	3,07	
12°		3,25
14°		3,5
16°	3,8	
17°		3,8
20°	4	4

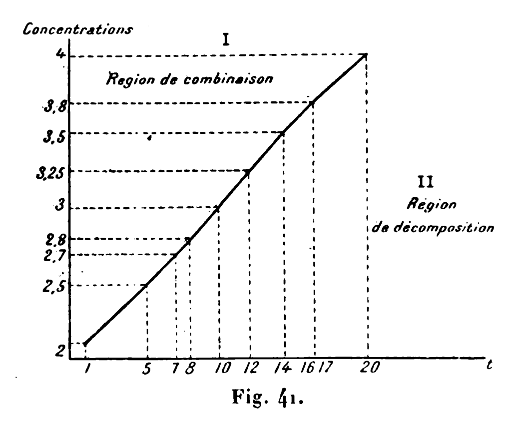


Fig. 41.

CONCLUSIONS.

Le Tableau de comparaison des limites des deux réactions et le graphique qui le résume montrent clairement ce qu'il faut conclure de cette seconde Partie : c'est que les deux réactions inverses ayant les mêmes limites rentrent dans le cas général des réactions limitées et réversibles.

Büchner avait tracé la courbe d'équilibre de cette réaction entre + 30° et + 20°; nous l'avons continuée jusqu'à 0°, limite inférieure compatible avec l'existence du

système, comme l'a montré l'étude cryoscopique de ces solutions.

Avec cette confusion des limites disparaît l'étude espérée d'une région de *faux équilibres réels*.

VI. — VITESSE DE LA RÉACTION RÉVERSIBLE.

Dans tout ce qui précède, nous avons considéré la réaction réversible d'Engel, au point de vue *statique*, c'est-à-dire défini les équilibres auxquels elle aboutit. Il nous reste maintenant à l'envisager au point de vue *dynamique*, c'est-à-dire à étudier la vitesse avec laquelle elle tend vers son équilibre final.

Rappelons d'abord, brièvement, comment on est convenu de définir la vitesse d'une réaction chimique. Pour cela, imaginons au sein d'une phase un corps qui naît ou disparaît, par suite d'une réaction chimique. La concentration de ce corps dans la phase, ou le poids contenu dans l'unité de volume de la phase, varie d'une façon continue avec le temps. Si donc on a, par des dosages, mesuré à diverses époques les valeurs successives de cette concentration, on pourra construire une courbe, où l'on portera par exemple en abscisse, les temps, et en ordonnée, les valeurs correspondantes de la concentration. Supposons, pour fixer les idées, que cette courbe soit celle de la figure 42. A une certaine époque t, représentée par l'abscisse OA, la concentration a une valeur C représentée par l'ordonnée AB; à une époque $t + \Delta t$, la concentration à une autre valeur $C + \Delta C$. La variation de la concentration pendant le temps Δt est donc égale à ΔC. Si l'on fait tendre Δt vers zéro, le rapport $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ tend en général vers une certaine limite qui est le dérivé $\frac{dC}{dt}$.

C'est cette dérivée qu'on appelle, par définition, *la vitesse de la réaction au temps t.*

La vitesse de la réaction à un temps quelconque sera donc le coefficient angulaire de la tangente menée au point correspondant de la courbe qui exprime la variation de la concentration en fonction du temps.

Ainsi la valeur numérique de la vitesse au temps t sera le coefficient angulaire de la tangente au point B de la courbe. Ce coefficient angulaire n'est autre que la tangente trigonométrique de l'angle BTA, c'est-à-dire le rapport $\frac{BA}{AT}$. C'est par ce moyen que nous déterminerons la vitesse de réaction à un instant quelconque.

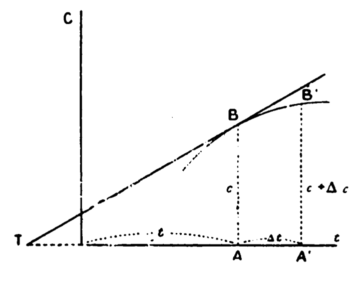


Fig. 42.

Ces préliminaires étant posés, quel est le corps dont nous allons suivre les changements de concentration en fonction du temps, pour étudier la vitesse de la réaction d'Engel? Remarquons que, dans la réaction directe comme dans la réaction inverse, il n'y a qu'une seule phase au sein de laquelle se produisent des changements de concentration : c'est la phase liquide; les phases solides n'en subissant pas. Pour des raisons de commodité pratique faciles à concevoir, nous choisirons, pour étudier la vitesse de la réaction, les variations que subit avec le temps la concentration de CO^3KH dans la solution aqueuse, ce qu'on peut déterminer facilement par un titrage alcalimétrique.

Vitesse de décomposition du carbonate double par l'eau.

Ici la concentration du CO^3KH dans la solution aqueuse augmente constamment avec le temps, ce qui veut dire que si la différentielle dt est positive, la différentielle dC l'est également, et, par conséquent, la dérivée $\frac{dC}{dt}$ est positive. Appelons C_0 la concentration ou début de l'expérience. Si, à l'origine, on met en présence du carbonate double et de l'eau, la concentration s'élève progressivement de la valeur zéro ($C_0 = 0$) à une certaine valeur finale C_l qui correspond à l'état d'équilibre. Mais, si le carbonate double est en contact avec de l'eau déjà chargée de CO^3KH en quantité inférieure à celle qui correspond à la limite, la concentration s'élève depuis une certaine valeur initiale C_0 jusqu'à la même valeur finale C_l. Nous considérerons ce dernier cas qui est le plus général.

A un instant t de la réaction, la concentration de CO^3KH a une certaine valeur C_t et la vitesse à cet instant est égale par définition à

$$v_t = \frac{dC_t}{dt}.$$

Nous ignorons absolument quelle peut être la forme analytique de la fonction qui lie la concentration au temps. Cependant, comme le remarque Van 't Hoff (¹), il semble d'une façon générale que la vitesse est, à chaque instant, déterminée par la différence qui existe entre la valeur actuelle de la concentration et sa valeur finale. C'est ce qui a été constaté par Noyes et Witney (²), pour la vitesse de dissolution de l'acide benzoïque et du chlorure de plomb dans l'eau. Nous sommes donc autorisés,

(¹) Van 't Hoff, *Leçons de Chimie physique*, t. I, p. 184.
(²) *Zeits, für physikalische Chemie*, t. XXIII, p. 609.

par les données expérimentales acquises, à poser la relation

$$v_t = \frac{dC_t}{dt} = f(C_l - C_t);$$

dans l'ignorance où nous sommes de la véritable forme analytique de la fonction f, nous adopterons l'hypothèse la plus simple, et nous admettrons qu'on a

$$v_t = \frac{dC_t}{dt} = K(C_l - C_t).$$

[Remarquons du reste que l'hypothèse à laquelle nous nous arrêtons revient à borner au premier terme le développement de la fonction $f(C_l - C_t)$, suivant la série de Maclaurin.]

Parmi les diverses vitesses d'une réaction, la vitesse initiale est particulièrement intéressante. C'est principalement pour la valeur de cette vitesse que nous avons vérifié la relation posée ci-dessus. En d'autres termes, si l'on appelle v_0 la vitesse initiale et C_0 la concentration initiale, à une même température et sous une même pression, on devra toujours avoir, quelles que soient les valeurs de v_0 et de C_0,

$$\frac{v_0}{C_l - C_0} = K.$$

On trouvera ci-après les Tableaux qui résument les expériences faites à diverses températures, sous la pression atmosphérique, sur la vitesse de décomposition du carbonate double par l'eau.

Toutes les données expérimentales nécessaires pour dresser ces Tableaux se trouvent dans la troisième Partie de ce travail, à propos de la détermination de la limite de la réaction. On y trouve les valeurs successives de la concentration mesurée par le nombre de grammes de CO^3KH contenus dans 100^{cm^3} de la solution. A l'aide

de ces nombres, j'ai tracé, pour chaque série d'expériences, une courbe représentant les changements de concentration en fonction du temps.

L'examen de ces courbes conduit aux remarques suivantes. D'abord, comme il était facile de le prévoir, elles sont toutes asymptotes à une droite menée, à chaque température, par la concentration limite. Mais voici qui est plus caractéristique et important : dès le commencement de la réaction, c'est-à-dire dès l'origine des courbes, elles sont si voisines de la limite qu'elles doivent atteindre, que leur courbure est à peu près nulle : ce sont presque des droites. Les réactions, qui donnent les résultats les plus intéressants à ce point de vue, sont celles pour lesquelles la valeur de l'écart entre la concentration initiale et la concentration finale est maxima, c'est-à-dire pour lesquelles $C_0 = 0$. Nous utiliserons plus loin cette remarque (*cf.* p. 169).

Mais, dans ces conditions, il faut bien l'avouer, l'intérêt que présente l'étude de la vitesse de la réaction se trouve bien diminué. En effet, de la courbe représentée par l'équation différentielle

$$\frac{dC}{dt} = K(C_l - C_t),$$

nous n'avons que la partie où elle est asymptote à la droite où elle va se terminer, nous n'avons que la partie où elle est une droite plutôt qu'une courbe. Il importe donc de ne pas exagérer l'usage qu'on peut faire de ces courbes.

Expériences à 1°. — Le Tableau ci-après donne les diverses valeurs de la vitesse aux différentes époques de la réaction :

Epoques t.	Vitesse v_t. Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.	Exp. IV.	Exp. V.
0 mois........	0,5	0,4	0,3	0,18	0,1
1 »	0,5	0,4	0,3	0,15	0,1
2 »	0,5	0,4	0,3	0,15	0,1
3 »	0,4	0,15	0,1	0,1	0,1
4 »	0,15	0,15	0,1	0,1	0,1
5 »	0,15	0,1	0,05	0,1	0
6 »	0,1	0,1	0	0	0
7 »	0	0	0	0	0

On voit que la vitesse diminue constamment du début à la fin de la réaction.

Examinons maintenant la vitesse initiale pour chaque série d'expériences. Ces valeurs de la vitesse initiale sont toutes contenues dans la seconde colonne verticale du Tableau suivant. Dans une troisième colonne, se trouvent les différences $C_l - C_0$ entre la concentration finale C_l et la concentration initiale C_0. Enfin, dans une quatrième colonne, se trouve la valeur, pour chaque expérience, du rapport $\frac{v_0}{C_l - C_0} = K$.

Numéros de l'expérience.	Vitesse initiale v_0.	$C_l - C_0$.	$K = \frac{v_0}{C_l - C_0}$.
I.......	0,5	2,1	$\frac{0,5}{2,1} = 0,24$
II......	0,4	1,5	$\frac{0,4}{1,5} = 0,26$
III......	0,3	1,2	$\frac{0,3}{1,2} = 0,28$
IV......	0,18	0,7	$\frac{0,18}{0,7} = 0,26$
V.......	0,1	0,4	$\frac{0,1}{0,4} = 0,26$

Valeur moyenne de K = 0,26

On voit que le rapport $K = \frac{v_0}{C_l - C_0}$ est sensiblement

constant. Il en résulte qu'on a la relation $v_0 = K(C_l - C_0)$ et l'on pourrait vérifier de même qu'on a plus généralement

$$v_t = K(C_l - C_t) \quad (^1).$$

La même loi subsiste à d'autres températures. Voici successivement les résultats (toutes ces expériences ont été faites sous la pression ordinaire) :

Expérience à + 5°.

Époques t.	Vitesse v_t. Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.	Exp. IV.
0 mois........	0,25	0,2	0,12	0,05
1 »	0,25	0,18	0,10	0,05
2 »	0,2	0,18	0,1	0,02
3 »	0,2	0,05	0,02	0,05
4 »	0,1	0,05	0,05	0,02
5 »	0,05	0,05	0,05	0,02
6 »	0,01	0	0	0
7 »	0	0	0	0

N^os de l'exp.	Vitesse initiale v_0.	$C_l - C_0$	$K = \frac{v_0}{C_l - C_0}$.
I............	0,25	1	$\frac{0,25}{1} = 0,25$
II...........	0,2	0,75	$\frac{0,2}{0,7} = 0,26$
III..........	0,12	0,5	$\frac{0,12}{0,5} = 0,24$
IV...........	0,05	0,2	$\frac{0,05}{0,2} = 0,25$

Valeur moyenne de $K = 0,25$

(1) Ainsi dans l'expérience I au 4e mois (p. 156) $C_t = 1,5$ et $C_l = 2,1$ a vitesse trouvée est

$$v_4 = 0,15 \text{ (p. 173)},$$

d'où

$$K = \frac{v_t}{C_l - C_t} = \frac{0,15}{2,1 - 1,5} = 0,25.$$

Expérience à 7°.

Époques t.	Vitesses v_t. Exp. I	Exp. II.
0 jour..	0,9	0,25
1 » ..	0,9	0,25
2 » ..	0,02	0,1
3 » ..	0,02	0,1
10 » ..		0,05
18 » ..		0,05
22 » ..		0

	Vitesse initiale v_0.	$C_t - C_0$.	K.
Exp. I..	0,9	0,24	$\frac{0,9}{0,24} = 0,37$
Exp. II.	0,25	0,7	$\frac{0,25}{0,7} = 0,35$

Expérience à 11°.

Époques t.	Vitesse v_t. Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.	Exp. IV.
0 jour.......	1,6	1,65	0,2	0,25
1 »	1,6	1,65	0,2	0,3
2 »	0,05	0,6	0,06	0,1
10 »	0,05	0,3	0,01	0,3
15 »		0,3		0,1
20 »				0

Nos de l'exp.	Vitesse initiale v_0.	$C_t - C_0$.	$K = \frac{v_0}{C_t - C_0}$.
I.............	1,6	3,2	$\frac{1,6}{3,2} = 0,5$
II............	1,65	3,2	$\frac{1,65}{3,2} = 0,5$
III...........	0,2	0,6	$\frac{0,2}{0,6} = 0,5$
IV...........	0,2	0,5	$\frac{0,25}{0,5} = 0,4$

Moyenne $K = 0,5$.

Toutes ces expériences permettent d'énoncer les lois suivantes :

1° A une même température et sous une même pression, la vitesse de décomposition au carbonate double est proportionnelle à l'écart qui sépare la concentration actuelle de la concentration finale;

2° La valeur numérique qui mesure ce rapport constant dépend elle-même de la température. Ainsi, sous la pression ordinaire, *la constante de vitesse* K croît avec la température, comme on le voit par le Tableau des diverses valeurs trouvées dans les expériences précédentes :

Valeurs moyennes	de	K à.......		+ 1°	0,26
»	»	»	....	+ 5	0,25
»	»	»	....	+ 7	0,36
»	»	»	....	+ 11	0,50

Cet accroissement de la constante de vitesse par l'élévation de la température est du reste un phénomène très général, comme on peut le voir dans les *Leçons de Chimie physique de Van 't Hoff*, t. I, p. 227 et suiv., traduction de Corvisy.

En résumé, nous pouvons considérer comme vérifiée par l'expérience, avec une approximation suffisante, la relation

$$\frac{dC_t}{dt} = K(C_l - C_t),$$

équation différentielle qui, intégrée, fera connaître la fonction qui exprime les changements de la concentration en fonction du temps.

Rappelons que la concentration C_l ne dépend que de la température : c'est une constante qui a été déterminée à propos de la limite de la réaction.

En intégrant on a

$$Kt = \mathcal{L}\frac{C_l - C_0}{C_l - C_t}.$$

Comme vérification, on peut calculer la valeur de la constante donnée par cette formule et la comparer à celle trouvée précédemment par l'expérience.

On a

$$(1) \qquad K = \frac{1}{t}\mathcal{L}\frac{C_l - C_0}{C_l - C_t}.$$

D'après une remarque faite ci-dessus (p. 168), la relation étudiée est de nature telle que les conditions les meilleures, on pourrait dire les seules conditions où l'on peut étudier cette équation différentielle, sont celles pour lesquelles on a

$$C_0 = 0.$$

On a alors

$$K = \frac{1}{t} \mathcal{L} \frac{C_t}{C_l - C_t}. \tag{2}$$

Voici le résultat de cette comparaison :

	K.	
	Calculé par la formule (2).	Trouvé par la formule $K = \frac{v_t}{C_l - C_t}$.
1° ($t = 4,20$).... *Cf.* p. 156, essai I.	0,29	0,28 0,25 0,26 0,24
5° ($t = 1$ et 2)... *Cf.* p. 157, essai I.	0,34	0,25 0,26
11° ($t = 2$)....... Exp. III, p. 159.	0,4	0,5

Vitesse de combinaison du carbonate de magnésium trihydraté et du bicarbonate de potassium.

Comme dans le cas de la décomposition du carbonate double par l'eau, nous pouvons écrire

$$v_t = \frac{dC_t}{dt} = K(C_l - C_t)$$

et en particulier

$$v_0 = K(C_l - C_0),$$

seulement ici la différence $C_l - C_t$, et, par suite, la dé-

rivée $\frac{dC_t}{dt}$ sont constamment négatives, puisque la concentration du bicarbonate de potassium dans la solution aqueuse diminue avec le temps. Si la relation précédente est reconnue à l'expérience comme suffisamment exacte, on devra trouver pour K une valeur constante à chaque température, valeur qu'on déduira du rapport $K = \frac{v_0}{C_t - C_0}$, identique à celle que nous avons trouvé dans le premier cas. Or, voici les données expérimentales que nous avons obtenues sur la combinaison du carbonate simple à diverses températures sous la pression atmosphérique :

	A + 1°. — Vitesse v_t.		A + 5°. — Vitesse v_t.		
Époques.	Exp. I.	Exp. II.	Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.
0 mois........	0,2	0,45	0,06	0,17	0,23
1 »	0,2	0,40	0,06	0,15	0,20
2 mois........	0,2	0,4	0,06	0,15	0,20
3 »	0,15	0,2	0,01	0,1	0,15
4 »	0,1	0,2	0,01	0,1	0,1
5 »	0,1	0,1	0,05	0	0,1
6 »	0	0,1	0	0	0
7 »	0	0	0	0	0

		Vitesse v_0.	$K_t - C_0$.	$K = \frac{v_0}{C_t - C_0}$.	Moyenne.
+1°.	Exp. I......	0,25	0,6	0,3	K = 0,29
	Exp. II.....	0,45	1,7	0,27	
+5°.	Exp. I......	0,06	0,3	0,2	K = 0,24
	Exp. II.....	0,17	0,65	0,26	
	Exp. III....	0,23	0,9	0,25	

Il en est de même à un temps quelconque. Ainsi à +1° ou temps 5 mois, on a

$$v_t = 0,1, \qquad C_t = 2,5, \qquad K = \frac{0,1}{0,4} = 0,25.$$

Expériences à 7°.

Epoques.	v_t. Exp. I.	Exp. II.
0 jour	0,05	0,35
1 »	0,05	0,35
2 jours................	0,01	0,05
5 »	0,01	"
10 »	0	0,05
15 »		0,01
34 »		0

	v_0.	$C_t - C_0$.	$K = \frac{v_0}{C_t - C_0}$.	Moyenne.
Exp. I.............	0,05	0,15	$K = 0,33$	$K = 0,34$
Exp. II............	0,35	0,9	$K = 0,35$	

Expériences à 11°.

Époques t.	v_t. Exp. I.	Exp. II.
0 jour	0,08	0,7
1 »	0,08	0,2
2 jours................	0,01	0,2
10 »	0,01	0,15
20 »	0	0,1
25 »		0

	v_0.	$C_t - C_0$.	$K = \frac{v_0}{C_t - C_0}$.	Moyenne.
Exp. I.............	0,08	0,4	$K = 0,2$	$K = 0,27$
Exp. II............	0,7	2	$K = 0,35$	

Expériences à 16°.

Époques t.	Vitesse v_t. Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.
0 jour	0,7	1,65	2,2
1 »	0,04	0,17	0,25
4 jours	0,04	0,06	0,1
7 »	0,01	0,01	0,1
10 »	0	0,01	0,1
15 »		0	0

	v_0.	$C_l - C_0$.	$K = \frac{v_0}{C_l - C_0}$.	Moyenne.
Exp. I	0,7	0,9	$K = 0,7$	
Exp. II	1,65	2,4	$K = 0,69$	$K = 0,69$
Exp. III	2,2	3,2	$K = 0,68$	

En résumé, il résulte de ces expériences :

1° Qu'à une même température et sous une même pression, la vitesse de combinaison du $CO^3Mg.3H^2O$ avec le CO^3KH est proportionnelle à l'écart qui sépare la concentration actuelle et la concentration finale du bicarbonate de potassium dans la solution aqueuse. Il faut seulement remarquer que cette proportionnalité est vérifiée d'une manière un peu moins satisfaisante que pour la décomposition du carbonate double.

2° Que la valeur de la constante K dépend de la température et augmente avec elle, comme dans le cas de la décomposition du sel double.

VII. — CONSÉQUENCES THÉORIQUES DE RÉSULTATS TROUVÉS DANS LA TROISIÈME PARTIE.

Les expériences relatées dans la troisième Partie de ce travail ont montré que la réaction étudiée par Engel est, contrairement à ses affirmations, pleinement réversible, même aux plus basses températures compatibles avec l'existence du système chimique mis en jeu dans les deux transformations inverses. Cette dernière constatation est importante, car l'abaissement de la température développe et fortifie dans un système chimique ces résistances passives, assimilables aux frottements de la Mécanique, qui s'opposent à la réversibilité des transformations matérielles et les rendent ainsi irréversibles. Si donc on constate qu'un système matériel, aux plus basses températures compatibles avec son existence, jouit de la réversibilité de ses transformations, on pourra con-

clure, sans crainte d'erreur, croyons-nous, qu'il conservera cette propriété aux températures plus élevées et, par conséquent, dans tout l'intervalle de température où il est capable de subsister. Cette conclusion paraît inattaquable en raison de tous les faits actuellement connus, du moins tant que la pression ne change pas et demeure égale à la pression atmosphérique ou peu différente.

L'introduction de cette réserve au sujet du rôle possible de la pression sur la réversibilité ou l'irréversibilité des transformations matérielles, nous paraît imposée par quelques expériences de W. Spring ([1]). Si les conclusions de ces expériences étaient confirmées et rigoureusement établies, le système chimique étudié par Engel que nos expériences, jointes à celles de Büchner, montrent situé, sous la pression ordinaire, dans la zone des transformations réversibles dans tout l'intervalle compatible avec son existence; ce système pourrait entrer sous des pressions très différentes dans la zone d'irréversibilité. Il nous paraît donc prudent de limiter à la pression ordinaire et aux pressions voisines la validité des résultats expérimentaux qui nous ont montré la réversibilité de la réaction d'Engel.

Ces réserves faites, nous pouvons formuler la proposition suivante comme un résultat d'expérience :

Sous la pression ordinaire, la réaction d'Engel est réversible dans tout l'intervalle de température compatible avec l'existence du système chimique qu'elle met en jeu.

Dire que cette réaction est réversible, comme le sont par exemple les phénomènes d'éthérification et de saponification, c'est dire qu'elle appartient au domaine de la

---

([1]) W. Spring, *Sur la décomposition de quelques sulfates à la suite d'une déformation mécanique* (*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. XXIII, année 1904, p. 187).

Thermodynamique classique, cette Thermodynamique qui peut négliger les résistances passives, absolument comme certaines parties de la Mécanique rationnelle, de la Mécanique céleste notamment, peuvent ne pas tenir compte des frottements. Entrant ainsi dans le domaine de la Thermodynamique classique, elle sort par là même du cadre de cette Thermodynamique plus compréhensive qui est obligée de compter avec les résistances passives génératrices d'irréversibilité, et où elle semblait devoir se placer, d'après les travaux d'Engel, à côté des réactions étudiées par Pélabon et Jouniaux.

Dans ces conditions, la réaction que nous avons étudiée obéit, pour ce qui concerne les conditions de l'état d'équilibre auquel aboutissent les deux transformations inverses, à la règle des phases, car cette règle manifestement valable pour le domaine de la Thermodynamique classique est violée dans le cas où les résistances passives cessent d'être négligeables. Or, voyons ce que nous donne, dans le cas particulier qui nous occupe, l'application de cette règle :

Le système dont la transformation réversible est représentée par l'équation

$$CO^3Mg.CO^3KH.4H^2O \rightleftharpoons CO^3KH + CO^3Mg.3H^2O + H^2O$$

est formé de trois composants indépendants qui sont CO^3KH, CO^3Mg, H^2O. Il est partagé en trois phases, dont deux sont solides, à savoir le carbonate simple et le carbonate double, et la troisième, la solution aqueuse, est liquide. Ce système est bivariant, puisque le nombre des composants est égal au nombre des phases. Cela veut dire que si l'on fixe la température et la pression, la composition de la phase liquide doit être dans le système parvenu à l'état d'équilibre, rigoureusement déterminée. C'est en effet ce que l'expérience nous a montré, et c'est ce qui nous a permis, dans la troisième Partie de ce travail,

de tracer la courbe qui donne la composition de la liqueur à l'état d'équilibre pour diverses températures sous la pression ordinaire.

Il résulte, en outre, de l'examen de cette courbe que sous pression donnée et à température donnée, il n'y a qu'une seule composition de la liqueur aqueuse parvenue à l'état d'équilibre. L'expérience nous montre donc que par la fixation de deux variables indépendantes, non seulement la composition de la solution se trouve déterminée, mais encore que cette *détermination est unique*. Or, cette unicité de la détermination n'est pas une conséquence nécessaire de la règle des phases, contrairement à ce qu'on paraît croire assez communément. En raison de l'importance de cette question, nous demandons qu'il nous soit permis de nous y arrêter quelque peu et de développer notre pensée.

VIII. — LA DÉTERMINATION DES SYSTÈMES CHIMIQUES ET LA RÈGLE DES PHASES.

Quand on dit, en Mathématiques, qu'une fonction d'une ou de plusieurs variables indépendantes est déterminée par la fixation de ces variables, on sait parfaitement que cette détermination n'est pas nécessairement unique, mais qu'elle peut être multiple et qu'il peut même y avoir un nombre infini de déterminations. Pour ne citer qu'un exemple, on sait que l'expression

$$y = \arcsin x$$

comporte une infinité de déterminations de la fonction y pour chaque valeur donnée à la variable indépendante x.

Or, cette vérité semble avoir été inconsciemment méconnue par certains physico-chimistes dans l'application de la règle des phases. La démonstration théorique de cette règle montre que si l'on fixe dans un système maté-

riel susceptible de transformations physiques ou chimiques, un certain nombre de variables indépendantes, nombre qui dépend de la variance du système, les autres grandeurs variables se trouvent par là nettement déterminées au moment de l'équilibre. Ainsi, dans un système bivariant, si l'on fixe la température et la pression, la composition de chacune des phases au moment de l'équilibre est, par là, nettement déterminée. Mais, détermination ne veut pas dire détermination unique; elle peut vouloir dire tout aussi bien déterminations multiples et même déterminations en nombre infini. *La règle des phases commande le fait, mais ne limite en rien le nombre des déterminations.*

Voilà ce qu'enseigne, sans contestation possible, le pur raisonnement. Il montre la possibilité de déterminations multiples dans les états d'équilibres commandés par la règle des phases. Mais cette possibilité se réalise-t-elle vraiment ou demeure-t-elle seulement virtuelle? L'expérience est en faveur de ces déterminations multiples, dont la théorie prévoit la possibilité.

A vrai dire, nous ne connaissons qu'un exemple bien net et vraiment indiscutable de déterminations multiples dans les équilibres chimiques soumis à la règle des phases. Cet exemple nous est fourni par les résultats obtenus par Tammann dans l'étude des formes que présente l'eau aux températures inférieures à 0° et sous des pressions de quelques milliers d'atmosphères. Dans ces conditions, il se produit une nouvelle variété de glace, la glace III, distincte de la glace ordinaire ou glace I. Le mélange de ces deux variétés constitue un système univariant, formé d'un composant indépendant, l'eau, partagé en deux phases solides : la glace I et la glace III. Par conséquent, si l'on prend la pression comme variable indépendante et si on lui assigne une valeur fixe, il résulte de la règle des phases que la température à laquelle les deux

variétés de glace peuvent coexister à l'état d'équilibre se trouve dès lors rigoureusement déterminée. C'est ce que l'expérience vérifie. En assignant à la pression des valeurs croissantes et en mesurant pour chacune de ces pressions la valeur de la température à laquelle coexistent à l'état d'équilibre les deux variétés de glace, Tammann a pu tracer la courbe DJ (*fig.* 43) qui donne tous les états d'équilibre entre la glace I et la glace III.

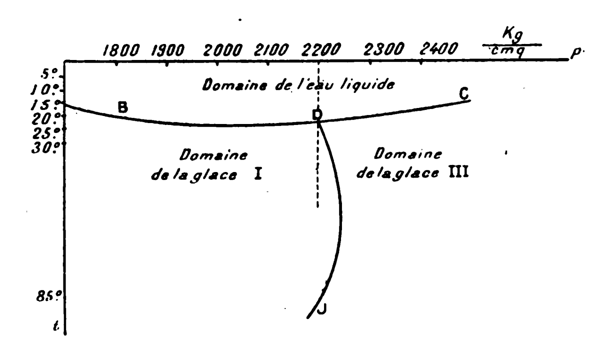


Fig. 43.

Cette courbe, qui constitue ce qu'on appelle en général une *courbe de transition*, commence au point triple D, dont les coordonnées sont $t = -22^o$ et $p = 2200^{kg}$ par centimètre carré où elle rencontre les courbes de fusion BD de la glace I et DG de la glace III; elle se continue au-dessous du point J ($t = -80^o$, $p = 2210^{kg}$), où elle n'a pas encore été suivie. Elle sépare le plan de la figure en deux régions : celle de gauche, qui est le domaine de pleine et absolue stabilité de la glace ordinaire I, et celle de droite, qui est le domaine de pleine et absolue stabilité de la glace III. Or, cette courbe tourne sa concavité vers l'axe des températures et présente un point à tangente verticale. Il en résulte qu'à gauche de ce dernier point à une seule valeur de la pression correspondent deux valeurs de la température d'équilibre (ainsi, à la pression de 2230^{kg} par cen-

timètre carré correspondent les deux températures d'équilibre —31° et —70°). La construction expérimentale de cette courbe vérifie la règle des phases en quelque sorte dans sa plénitude : elle montre que le choix de la pression entraîne la détermination de la température et que cette détermination n'est pas nécessairement unique, puisqu'ici elle est double.

Tammann a, du reste, reconnu des faits analogues sur une courbe établie par lui entre la glace ordinaire et une autre variété de glace obtenue, comme la glace III, sous de très fortes pressions et à de basses températures, mais qui est beaucoup moins stable que la glace III. Entre cette nouvelle variété de glace que Tammann appelle glace II, et la glace ordinaire, il peut s'établir des états d'équilibre que Tammann a déterminés expérimentalement et représentés par une courbe, dont la forme est absolument analogue à celle de la glace III (*fig.* 43). Si, réellement, cette nouvelle variété de glace ne représente pas un état métastable, il en résulte qu'à une valeur de la pression correspondent deux valeurs de la température d'équilibre : ainsi, à la pression de 2230^{kg} par centimètre carré correspondent les deux températures —25° et —37° [1]. C'est une nouvelle démonstration expérimentale de la possibilité des déterminations multiples dans les états d'équilibre soumis à la règle des phases (il est même vraiment digne de remarque, que l'éminent professeur de Gœttingen ne paraisse pas avoir songé à interpréter dans ce sens les résultats de ses expériences).

Les états d'équilibre qui s'établissent entre les diverses variétés de glace sous de très fortes pressions et à de basses températures, fournissent les seuls exemples qui

---

[1] Plus généralement à toutes les pressions comprises entre 2230^{kg} et 2252^{kg} correspondent deux températures d'équilibre, situées entre —25° et —37°.

paraissent, à notre sens, absolument indiscutables sur la possibilité de déterminations multiples dans l'application de la règle des phases. D'autres exemples qu'on pourrait invoquer prêtent à la critique et, par conséquent, nous les passons sous silence. La difficulté, en effet, dans une vérification expérimentale, c'est d'être bien sûr que les états d'équilibre multiples qu'on croit observer appartiennent bien à un seul et même système, c'est-à-dire à un ensemble matériel composé des mêmes corps et des mêmes formes allotropiques et isomériques. Cette certitude est indispensable, sans quoi on pourrait avoir en réalité plusieurs systèmes matériels différemment composés et dont chacun n'aurait qu'une seule et unique détermination pour son état d'équilibre. La multiplicité des états d'équilibre serait alors une apparence trompeuse, puisqu'au lieu d'appartenir tous à un seul et même système, ces équilibres se rapporteraient en fait à des systèmes différents. Or, il est souvent bien difficile de décider de l'identité qualitative de systèmes pris dans des états différents d'équilibre, parce qu'un corps peut avoir pris, par exemple, d'un équilibre à l'autre, une nouvelle forme allotropique.

Le problème expérimental à résoudre apparaît donc comme fort délicat, mais les exemples que nous avons empruntés aux travaux de Tammann échappent à ces incertitudes et peuvent, par conséquent, être considérés comme une preuve expérimentale décisive de la possibilité d'états d'équilibre multiples correspondant à une même valeur de la variable indépendante pour un même système univariant assujetti à la règle des phases.

Sans doute, on pourrait désirer une démonstration expérimentale plus riche; mais un seul fait bien certain, bien constaté a, en somme, une valeur probante décisive. De plus, il paraît probable que des expériences nouvelles nous fourniront d'autres vérifications. C'est ce que per-

mettent d'espérer les recherches que Tammann poursuit depuis de longues années sur la fusion des corps solides sous de très hautes pressions.

Ce savant a déterminé expérimentalement la courbe de fusion d'un très grand nombre de corps, c'est-à-dire la courbe des états d'équilibre entre un solide et le liquide provenant de sa fusion. Le mélange de ces deux phases, fournies par un seul et même corps, constitue un système univariant. Il n'y a donc qu'une variable indépendante qui sera, par exemple, la pression, et la fixation d'une valeur pour cette variable entraîne la détermination de la température, au sein du système en équilibre. La suite continue des états successifs d'équilibre, qui peuvent s'établir entre la phase solide et la phase liquide, constitue la *courbe de fusion* du corps considéré, et chaque point de cette courbe représente ce qu'on appelle le *point de fusion* de ce corps, point dont les coordonnées font connaître les valeurs conjuguées de la température et de la pression auxquelles se fait la fusion réversible du corps.

Or, l'expérience montre que, dans la plupart des corps pris à l'état cristallisé (¹), la courbe de fusion monte de

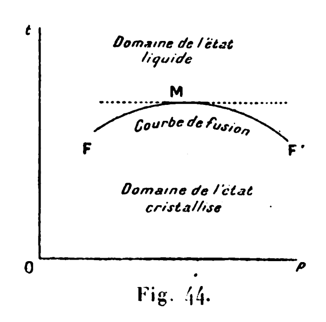


Fig. 44.

droite à gauche et se rapproche visiblement d'un point où sa tangente serait horizontale. Ce dernier point serait

(¹) Il y a quelques exceptions, telles que l'eau, le bismuth, etc.

certainement un point où la température de fusion serait maximum et au delà duquel elle diminuerait pour des pressions croissantes. Du reste, on arrive à la même conclusion, en discutant l'équation différentielle de Clausius et Clapeyron :

$$\frac{dt}{dp} = \frac{1}{E} \frac{T}{L} (V_l - V_s),$$

par laquelle se représente, pour le domaine de la Thermodynamique classique, la relation qui unit les valeurs correspondantes de la température et de la pression d'équilibre pour tous les changements d'état réversibles. Dans cette équation, l'équivalent mécanique de la chaleur E et la température absolue de fusion T sont des quantités essentiellement positives; la chaleur latente de fusion L s'est toujours montrée expérimentalement positive, dans tous les exemples connus, bien que Tammann suppose qu'elle puisse devenir négative dans certaines conditions; par conséquent, le signe de la dérivée $\frac{dt}{dp}$ n'est autre que celui du terme $(V_l - V_s)$, c'est-à-dire de la différence entre le volume spécifique V_l de la phase liquide et le volume spécifique de la phase solide V_s. Or, pour la plupart des corps (l'eau, le bismuth et quelques autres exceptés), la fusion réalisée sous la pression ordinaire s'accompagne d'une augmentation de volume, en sorte que $V_l > V_s$, et par suite la dérivée $\frac{dt}{dp}$ est positive. La température croît donc en même temps que la pression et, par conséquent, la courbe de fusion monte de gauche à droite suivant FM. Mais, comme un liquide est, en général, au voisinage de la pression ordinaire, notablement plus compressible que le solide dont il provient, la différence $V_l - V_s$ va sans cesse en diminuant. Il est donc très vraisemblable qu'à un moment donné elle devient nulle, puis change de signe, et par suite la température de

fusion doit passer par un maximum pour une certaine pression, puis diminuer par l'accroissement de la pression. La courbe de fusion doit alors présenter une branche MF' qui descend de gauche à droite. Par conséquent, au voisinage du point M, à une seule et même valeur de la température doivent correspondre deux valeurs de la pression d'équilibre. On voit donc que, dans ces conditions, la fixation de la température entraîne deux déterminations de la pression dans ces systèmes univariants à l'état d'équilibre.

La théorie permet donc de prévoir, avec un très haut degré de probabilité, l'existence d'une température maxima de fusion pour la plupart des corps et par conséquent l'existence de deux déterminations pour les états d'équilibre réalisables à une même température au voisinage du maximum. Sans doute, la consécration de l'expérience manque encore à ces spéculations, car cette température maxima de fusion n'a pas encore été atteinte; mais dans certains cas, on s'en est approché de fort près. Ainsi, Tammann a déterminé le tracé d'une courbe de fusion d'un alcool tertiaire, le diméthyléthylcarbinol $\frac{(CH^3)^2}{C^2H^5}\!>\!COH$, depuis la pression ordinaire où sa température de fusion est voisine de -9°, jusqu'à la pression de 3880 kg-cm² où cette température est devenue égale à $+38^o$. Or, en ce dernier point, la dérivée première est presque nulle $\left(\frac{dt}{dp} = 0,002\right)$ et la tangente à la courbe à peu près horizontale. On n'est donc pas très éloigné de la température maxima de fusion prévue par la théorie, température qu'on peut calculer par une extrapolation très légitime.

Il y a donc de sérieuses raisons de croire à l'existence d'une température maxima de fusion pour certains corps, et par suite à l'existence de deux valeurs de la pression d'équilibre pour une même température voisine de ce

maximum. Cependant, même en admettant que, par la réalisation expérimentale de pressions supérieures à celles que Tammann a pu développer jusqu'ici, on puisse prolonger le tracé de certaines courbes de fusion jusqu'au point maximum et au delà, il ne faudra pas se hâter de conclure par cette seule constatation à l'existence de deux déterminations pour les états d'équilibre réalisés à une même température. Il faudra, au préalable, s'être assuré que le système matériel considéré est bien qualitativement le même à ces deux états d'équilibre, c'est-à-dire que le solide et le liquide ont gardé la même forme allotropique, que le solide, notamment, a gardé le même état cristallin.

On peut donc admettre, sans grande crainte d'erreur, que nos connaissances actuelles sur l'allure des courbes de fusion de plusieurs corps rendent très vraisemblable le fait de déterminations multiples dans les états d'équilibre de certains systèmes univariants assujettis à la règle des phases.

On sait que, dans sa théorie de la fusion, Tammann s'est avancé très loin et très hardiment dans la voie des hypothèses. Non seulement il admet l'existence d'une température maxima de fusion, mais encore celle d'une température minima et, en même temps, il admet l'existence d'une pression maxima et d'une pression minima de fusion. En d'autres termes, Tammann croit que la courbe de fusion de tous les corps est fermée sur elle-même comme le représente la figure ci-après (*fig.* 45). La partie du plan intérieure à cette courbe serait le domaine de toutes les formes solides cristallisées d'un corps quelconque; à l'extérieur de la courbe s'étendrait le domaine de l'état gazeux, de l'état liquide, enfin de l'état solide vitreux et amorphe, ce dernier état étant considéré par Tammann, certainement avec raison, comme une sorte de prolongement continu de l'état liquide. En d'autres termes, à l'intérieur

de la courbe se trouverait le domaine de toutes les formes anisotropes, à l'extérieur celui de toutes les formes isotropes, si toutefois on fait abstraction de ces corps, à la

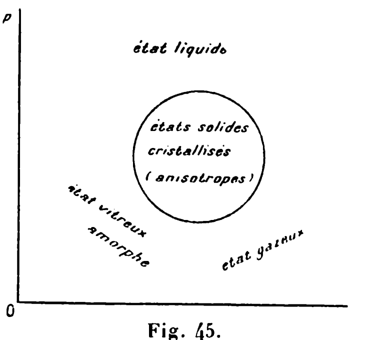


Fig. 45.

vérité peu nombreux, qui présentent à l'état liquide des formes anisotropes constituant ce qu'on appelle *cristaux liquides* de Lehmann.

Si ces vues de Tammann sont exactes, et si les courbes de fusion des corps sont véritablement fermées, on voit que, entre certaines limites de température et de pression, à chaque valeur de la température correspondent deux valeurs de la pression, et à chaque pression deux valeurs de la température. Si alors le système est resté qualitativement le même, on aura de nouveaux exemples de doubles déterminations pour les états d'équilibre réalisés par un système à une température donnée ou sous une pression donnée.

Malheureusement, l'existence de courbes de fusion fermées est encore très éloignée de la vérification expérimentale : aussi continue-t-elle d'être contestée.

Aussi, nous ne retiendrons, en fin de compte, à l'appui de la possibilité de déterminations multiples dans les états d'équilibre prévus par la règle des phases, que les exemples certains fournis par les équilibres de la glace I avec la glace II et la glace III. Nous pourrons y ajouter

comme ayant un haut degré de probabilité la dualité des équilibres qui doivent très vraisemblablement s'établir entre l'état solide cristallisé et l'état liquide d'un corps de part et d'autre de sa température maxima de fusion.

Les exemples que nous venons de citer sont tous empruntés à des systèmes univariants, mais la possibilité théorique des déterminations multiples conformes à la règle des phases apparaît manifestement indépendante de la variance des systèmes : elle doit donc aussi se rencontrer dans les systèmes bivariants. Dans ces derniers, on prend d'ordinaire pour variables indépendantes la température et la pression, et, si leurs valeurs sont fixées, il en résulte que la composition des diverses phases du système est par là même pleinement déterminée. Mais rien n'oblige à admettre que cette détermination doive être nécessairement unique; bien au contraire, on peut admettre *a priori* la possibilité de déterminations multiples en nombre infini pour la composition de l'une quelconque des phases du système parvenu à l'état d'équilibre. C'est à l'expérience seule qu'il appartient de dire si la possibilité théorique et spéculative se traduit par une réalité positive et concrète.

Pour mieux préciser ces idées, prenons trois axes coordonnés (*fig.* 46). Sur les axes horizontaux Ot et Op nous porterons respectivement les températures et les pressions, c'est-à-dire les valeurs des variables indépendantes. Sur l'axe vertical Oc, nous porterons les valeurs d'une grandeur qui suffira dans certains cas à définir la composition de l'une des phases du système : ainsi dans le système d'Engel que nous avons étudié, la composition de la phase liquide peut être définie par sa concentration en bicarbonate de potassium. Le lieu des points tels que C, qui marquent la composition de la phase liquide correspondant à une température et à une pression données, est une certaine surface, dont la forme géométrique nous est,

dans l'état présent de la Science, totalement inconnue. Rien ne nous interdit de supposer que, dans quelques cas, certaines droites parallèles à l'axe vertical Oc pourraient

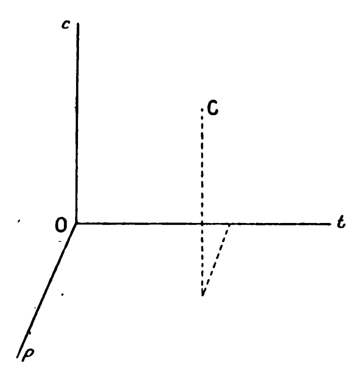


Fig. 46.

couper cette surface en deux ou plusieurs points réels, voire même en une infinité de points réels. Il y aurait alors, pour une même couple de valeurs de la température et de la pression, plusieurs valeurs ou même une infinité de valeurs pour la composition correspondante de la phase considérée parvenue à l'état d'équilibre. Si, en outre, ces valeurs diverses de la composition étaient, indépendamment de leur réalité analytique, physiquement réelles, c'est-à-dire compatibles avec les conditions d'existence du système considéré; si, enfin, le système se montrait, pour ces divers états d'équilibre, qualitativement identique à lui-même et apparaissait comme un système ayant simplement subi des modifications quantitatives de composition, si ces conditions étaient réalisées, alors on serait en droit de conclure qu'on est en présence d'un exemple de déterminations multiples dans les états d'équilibre que présente un système bivariant soumis à la règle des phases.

Nous sommes encore loin, il est à peine besoin de le

dire, de cette vérification expérimentale. Pour les systèmes bivariants, les physico-chimistes ne paraissent guère s'être beaucoup occupés jusqu'ici de déterminer des surfaces telles que celles dont nous venons d'esquisser le tracé. Ils se bornent généralement à déterminer par l'expérience des sections planes de ces surfaces et en particulier les sections faites par le plan $p = 1$ atmosphère.

C'est ce que nous avons fait nous-mêmes, du reste, pour le système bivariant d'Engel, que nous avons étudié dans la troisième Partie de ce travail. La courbe que nous avons déterminée expérimentalement représente les variations que subit, sous la pression constante de l'atmosphère, la composition de la phase liquide en fonction de la température. Dans toute l'étendue de cette courbe, à une valeur de la température ne correspond qu'une valeur de la composition d'équilibre. Et bien que l'allure de cette courbe laisse prévoir l'existence d'un point à tangente horizontale, cependant il est probable que la courbe se termine avant de l'atteindre parce que le système est modifié par la décomposition du $CO^3Mg.3H^2O$ par la chaleur vers 40°.

Donc, sous la pression ordinaire, l'état d'équilibre auquel aboutit la réaction d'Engel, ne présente pas de déterminations multiples. En serait-il de même sous des pressions très supérieures à la pression atmosphérique? Et ne verrait-on pas dans ces conditions nouvelles la courbe d'équilibre prendre une forme nouvelle et présenter alors une tangente horizontale? Si cela était, il y aurait, au moins dans un certain intervalle de température, deux températures correspondant à une même composition de la solution aqueuse parvenue à l'état d'équilibre. Sans doute, rien ne permet d'affirmer que cette éventualité se produise, mais rien non plus, nous semble-t-il, ne permet de la nier. Et l'on ne peut s'empêcher de songer que c'est sous de très fortes pressions, sous des pressions de

quelques milliers d'atmosphères, que Tammann a découvert les faits qu'on peut invoquer en faveur de la possibilité de déterminations multiples dans les états d'équilibre gouvernés par la règle des phases.

Quoi qu'il en soit, on voit combien il serait téméraire d'affirmer une dérogation à la règle des phases par ce seul fait qu'on aurait trouvé expérimentalement deux compositions différentes, à une même température et sous une même pression, pour la solution aqueuse du système d'Engel parvenu à l'état d'équilibre. C'est cependant ce que dit Büchner dans son Mémoire déjà cité (¹), puisqu'il prétend que la dualité qu'Engel avait constatée inexactement pour la composition de la solution aqueuse parvenue à l'état d'équilibre eût été en opposition avec la règle des phases. Non; cette simple constatation ne suffit pas et il faut qu'une autre condition soit remplie pour qu'on se trouve en présence d'une dérogation à la règle des phases. Il faut que les deux états d'équilibre définis par les deux compositions différentes de la solution aqueuse, soient en outre reliés entre eux par une suite *continue* d'états d'équilibre correspondant à toutes les compositions intermédiaires et forment ainsi comme les deux extrémités d'une chaîne ininterrompue d'états d'équilibre. Dans ce cas, on se trouverait en présence d'un phénomène tout pareil à celui qui a été signalé dans l'Introduction, à propos des réactions étudiées par Pélabon et Jouniaux. Cette suite continue d'états d'équilibre constituerait en réalité des faux équilibres tout à fait comparables à ceux que produit en Mécanique le frottement et qui empêchent un corps placé sur un plan incliné de céder à l'action de la pesanteur pour toutes les valeurs de l'inclinaison comprises entre zéro et un certain maximum.

(¹) Depuis, le professeur Büchner s'est rangé à l'opinion que je soutiens après un échange d'idées sur ce sujet.

En des cas pareils, on a des phénomènes où entrent en jeu des résistances passives et qui, par conséquent, sortent de la Thermodynamique classique et ne sont pas régis par la règle des phases. Ils constituent ce que M. Duhem appelle des « faux équilibres réels ». Si les résultats d'Engel avaient été exacts, ils auraient eu ce caractère d'offrir une suite continue d'états d'équilibre pour toutes les compositions de la phase liquide intermédiaires entre deux compositions limites. Il n'y aurait pas eu, dans ce cas, deux compositions d'équilibre seulement, mais une *infinité de compositions d'équilibre formant une suite continue.* Et c'est ce dernier caractère qui eût été seul en opposition avec la règle des phases *en raison de la continuité de cette suite infinie,* car, ainsi que nous l'avons fait remarquer, la règle des phases n'exclut nullement la possibilité d'une infinité de déterminations pour les états d'équilibre qu'elle commande, et c'est ce qui aurait lieu, par exemple, si la fonction des variables indépendantes qui commande ces états d'équilibre était une fonction transcendante, telle qu'une fonction sinusoïdale. Mais, *dans ce cas, toutes ces déterminations en nombre infini formeraient une suite discontinue et non pas continue.* Ce n'est donc pas l'infinité des déterminations qui crée une dérogation à la règle des phases : c'est leur continuité. Même dans ce cas extrême, où les déterminations seraient en nombre infini, la règle des phases conserverait toute sa valeur, *puisque cette infinité de déterminations demeurerait assujettie à une loi.* Ce qui serait contraire à la règle des phases, ce serait l'existence d'un système présentant une infinité d'états d'équilibre indépendants de toute loi.

Nous avons cru devoir insister sur ces considérations, parce qu'elles paraissent nécessaires pour essayer de mettre fin à une confusion, qui paraît se produire chez un certain nombre d'esprits enclins à croire que la règle des phases commande l'unité de la détermination pour les

états d'équilibre. Non; la règle des phases dit que la fixation des variables indépendantes, qui rend en quelque sorte disponible la variance du système, a pour effet d'entraîner la détermination de l'équilibre. Mais elle ne dit rien de plus et nul n'a le droit de lui faire dire davantage. Théoriquement, elle permet plusieurs, même une infinité d'états d'équilibre.

Est-ce à dire maintenant que ces possibilités d'équilibre multiples se réalisent souvent? Non; et il est facile de prévoir que la réalité physique doit restreindre singulièrement le champ des possibilités mathématiques. Dans un problème de physique, toutes les solutions analytiquement réelles ne sont pas admissibles par cela même. Il faut encore qu'elles soient compatibles avec les conditions imposées au système. Ainsi, parmi les déterminations des états d'équilibre commandés par la règle des phases, il ne faudra retenir, comme nous l'avons fait remarquer, que celles qui sont compatibles avec l'existence du système étudié. On ne peut évidemment parler de déterminations multiples pour les états d'équilibre d'un système, que si ce système est bien toujours le même à ces divers états, s'il est composé exactement des mêmes corps présentant les mêmes formes allotropiques et isomériques. Or, le progrès de nos connaissances nous montre chaque jour, d'une façon plus frappante, la fréquence du polymorphisme et, dès qu'au sein d'un système un corps seulement a changé de forme allotropique ou isomérique, on ne peut plus dire qu'on est en présence du même système. En fait, un système donné a son existence comprise entre des limites assez étroites de pression et surtout de température. Et c'est sans doute cette étroite limitation du domaine d'existence des système matériels qui rend si rares les cas de déterminations multiples des états d'équilibre, dont la théorie montre la possibilité.

La possibilité d'une infinité de déterminations distri-

buée en une suite discontinue, possibilité purement spéculative et abstraite, a bien des chances de ne jamais se rencontrer dans la réalité. Les déterminations multiples, en nombre fini, doivent être également très rares. Ce nombre ira-t-il en se multipliant à l'avenir? Rien n'interdit de l'espérer. C'est l'étude des phénomènes observés sous des pressions de quelque milliers d'atmosphères qui nous a donné les seuls cas authentiques de doubles déterminations que nous puissions citer. Peut-être les progrès de notre outillage technique, en nous donnant des matériaux plus résistants, nous permettra-t-il d'opérer sous des pressions encore plus fortes et multipliera-t-il les exemples de ces déterminations. La Chimie des hautes températures, fondée par H. Sainte-Claire Deville, a été d'une fécondité extrême, puisque c'est elle qui, en montrant que la réversibilité était possible dans certaines transformations chimiques, a permis de les faire rentrer dans le cadre de la Thermodynamique classique. Peut-être la Chimie des hautes pressions nous réserve-t-elle des fruits aussi abondants.

QUATRIÈME PARTIE.

ACTION DU CO^3KH SUR LES SELS SOLUBLES DE NICKEL ET DE COBALT.

Dans le Mémoire où il a étudié l'action de CO^3KH sur les sels de Mg (¹), H. Sainte-Claire Deville a donné les résultats qu'il a obtenus avec les sels des autres métaux. Le plus souvent, il n'a observé que des précipités

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXXIII, 1851, p. 90.

d'hydrates; dans quelques cas, il s'est formé des carbonates doubles de formule complexe; cependant, avec les sels de nickel et de cobalt, il a obtenu des carbonates doubles, dont la formule est analogue à celle du carbonate double de magnésium : $CO^3Ni.CO^3KH.4H^2O$ et $CO^3Co.CO^3KH.4H^2O$.

La quatrième Partie de ce travail sera consacrée aux recherches effectuées pour savoir jusqu'à quel point on peut appliquer, aux sels de Ni et de Co, les résultats obtenus avec les sels de magnésium.

I. — SELS DE NICKEL.

Préparation.

H. Sainte-Claire Deville ne dit pas s'il a obtenu le carbonate simple de nickel : $CO^3Ni.3H^2O$, mais cela est probable, et s'il n'en a pas parlé dans son Mémoire, c'est qu'il n'étudiait que les carbonates doubles formés par le CO^3KH. Il serait extraordinaire que ce carbonate lui eût échappé, alors qu'il est si facile de voir qu'on peut obtenir deux carbonates différents par action des solutions de CO^3KH sur les solutions des sels de nickel. Pour cela, il suffit d'observer ce qui se passe d'une manière constante dans cette réaction. Au commencement, il se produit un fort dégagement de gaz carbonique, plus vif qu'avec les sels de magnésium, et il se précipite un sel vert très pâle et très léger. Après quelque temps, si la concentration initiale du bicarbonate de potassium dans le mélange était un peu élevée, il se précipite un sel plus dense et d'un vert plus foncé. Il y a donc bien deux carbonates possibles.

A la lumière des résultats trouvés dans le cas analogue des sels de magnésium, on est amené à opérer de la manière suivante, pour obtenir ces deux carbonates à l'état de pureté pour l'analyse.

Pour le $CO^3Ni.3H^2O$, il faut que la concentration initiale du CO^3KH dans le mélange soit faible. On n'a aucune raison de prévoir un changement dans la nature du précipité pendant la réaction, si elle est isothermique, puisqu'il ne s'en produit pas dans le cas analogue du magnésium, et en fait je n'en ai jamais constaté.

Pour préparer le $CO^3Ni.CO^3KH.4H^2O$, il faut d'abord que la concentration initiale du bicarbonate de potassium dans le mélange soit élevée. Mais, de plus, il faut prévoir la possibilité d'un changement de précipité vers la fin de cette préparation, puisque, dans le cas des sels de magnésium, il peut se faire alors du carbonate simple. On évite ce mélange des deux carbonates en maintenant la concentration du bicarbonate de potassium à sa valeur élevée. Pour cela, on pourra mettre dans le mélange un petit sac de toile, contenant des cristaux de CO^3KH, qui se dissoudront peu à peu en remplaçant le bicarbonate de potassium qui disparaît par double décomposition. On remarque, dans cette préparation, qu'il ne se fait pas de carbonate double sans formation préalable de carbonate simple : on voit, en effet, que le précipité floconneux de carbonate simple apparaît toujours au début de la réaction, qui donne le carbonate double, puis, très rapidement, il se change en cristaux plus gros, et plus colorés en vert de carbonate double. D'ailleurs, on peut suivre au microscope l'apparition et le développement des gros prismes de $CO^3Ni.CO^3KH.4H^2O$.

L'identité des formes cristallines entre les carbonates de nickel et de magnésium permet de conjecturer qu'ils ont des formules analogues. Mais cette identité est établie incontestablement par l'analyse dont voici les résultats :

Carbonate simple. — Ce sel a été dosé à l'état de sulfate SO^4Ni. 326^{mg} de matière, préalablement desséchée à froid sur du papier filtre, ont été prélevés pour l'analyse.

Ils ont été attaqués par de l'acide sulfurique étendu dans un creuset de platine et, après avoir chassé l'excès d'eau et d'acide avec les précautions habituelles, le sulfate de nickel formé a été porté au rouge faible pour le rendre anhydre sans le décomposer. Comme contrôle, pour voir s'il n'y avait pas eu une légère décomposition du sulfate avec formation de NiO, j'ai mis de l'eau dans le creuset après avoir effectué les pesées de dosage : le sel s'est dissous intégralement.

Trouvé en NiO.	Calculé pour $CO^3Ni.3H^2O$.
43,1 pour 100	43,3 pour 100

Carbonate double. — Le dosage a été fait à l'état de sulfate avec les mêmes précautions que pour le carbonate double. Après attaque par l'acide sulfurique, il reste dans le creuset un mélange de sulfate de potassium et de sulfate de nickel qui est porté au rouge sombre pour chasser l'excès d'eau et d'acide. On s'assure qu'il n'y a pas eu de décomposition des carbonates de la même manière que dans le cas du carbonate simple.

812^{mg} de matière ont donné 677^{mg},5 de sulfates, ce qui correspond à 83,16 pour 100 de sulfates.

Le calcul donne 83,4 pour 100 pour $CO^3Ni.CO^3KH.4H^2O$.

D'après ces chiffres d'analyse, il est certain que le bicarbonate de potassium donne les mêmes carbonates avec les sels solubles de Ni qu'avec ceux de magnésium.

Étude de la préparation des deux carbonates par l'emploi du triangle équilatéral.

Nous venons de constater que le bicarbonate de potassium peut donner deux sortes de carbonates avec les sels solubles de nickel par simple variation de sa concentration dans le mélange générateur à température et à pression constante.

On peut donc appliquer à l'étude de cette préparation la méthode fondée sur l'emploi du triangle équilatéral, qui a été développée à propos de la préparation des deux carbonates de magnésium. Nous tracerons successivement les divers domaines qu'il y a lieu de considérer dans ce triangle, en nous plaçant dans l'hypothèse où le chlorure de nickel serait employé pour cette double décomposition.

1° *Tracé de la zone active et de la zone inactive.* — Par les mêmes considérations qui ont été développées à propos des sels de magnésium, on prouverait que cette frontière

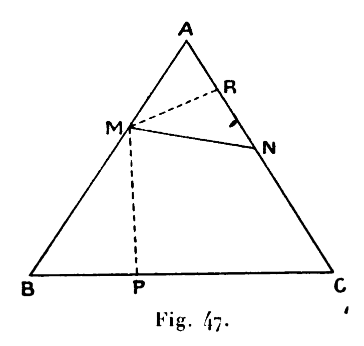


Fig. 47.

est une ligne droite (*fig.* 47). Elle coupe le côté AB en un point M déterminé par la relation $\frac{MP}{MR} = \frac{1}{C}$ où C est le coefficient de solubilité, 0,25, du bicarbonate de potassium (cas extrême où le poids du sel de nickel en solution serait nul). Ce point M occupe la même position que dans le cas des sels de magnésium.

On verrait de même que la frontière coupe le côté AC en un point N qui divise cette droite en deux segments CN et NA, qui sont dans le rapport de 1 à 27, soit approximativement de 1 à 4 à la température de 15° sous la pression ordinaire (cas extrême où le poids de CO^3 KH en solution serait nul). Le point N est donc au quart du côté AC à partir du sommet A.

2° *Détermination de la ligne frontière entre le domaine de formation du carbonate double et du carbonate simple.* — Cette détermination a été faite par la même méthode que pour le cas du magnésium (*voir* p. 59 et suiv., t. XXVII). Voici les résultats expérimentaux.

Chaque expérience comporte les indications suivantes :

1° Les poids absolus de chacun des composants CO^3KH et $NiCl^2$;

2° Le pourcentage de chacun d'eux dans le système;

3° Le carbonate formé : carbonate double ou carbonate simple.

A 8°.

Poids absolu.				Pourcentages.		
CO^3KH.	$NiCl^2$.	H^2O.	Résultats.	CO^3KH.	H^2O.	$NiCl^2$.
g	g	g		pour 100.	pour 100.	pour 100.
0,65	1	65	Carbonate simple	1,0	97,5	1,5
1,3	2	69	»	1,8	95,4	2,8
1,9	3	75	Carbonate double	2,1	94,2	3,7
0,65	6	68	Carbonate simple	0,8	91,2	8,0
1,3	6	74	Carbonate double	1,7	91,0	7,4
1,9	6	76	»	2,2	90,7	7,1

La ligne frontière passe entre les points figuratifs de deux mélanges donnant l'un du carbonate double, l'autre du carbonate simple. Par une interpolation légitime, on peut prendre, pour point de la ligne frontière, le point figuratif d'un système, dont la composition serait donnée par la moyenne des compositions de ces deux mélanges voisins. On aurait ainsi à cette température les deux systèmes :

CO^3KH.	Moyenne.	$NiCl^2$.	Moyenne.	H^2O.	Moyenne.
1,8	1,95	2,8	3,25	94,4	94,8
2,1		3,7		94,2	
1,7	1,95	7,4	7,25	91,0	90,8
2,2		7,1		90,2	

En examinant ces résultats, on voit : 1° que la ligne frontière est une droite parallèle au côté AC menée par un point situé à deux unités de longueur de ce côté, et 2° que la frontière des deux carbonates ne dépend que de la concentration du bicarbonate de potassium à l'exclusion de celle du Ni Cl², ce qui est conforme à la théorie.

A 14°. — *Résultats expérimentaux.*

Poids absolus.				Pourcentages.		
CO^3KH.	$NiCl^2$.	H^2O.	Résultats.	CO^3KH.	$NiCl^2$.	H^2O.
g	g	g		pour 100.	pour 100.	pour 100.
1	2	110	Carbonate simple	0,8	1,8	97,4
3	2	125	»	2,2	1,5	96,3
4	2	132	Carbonate double	2,9	1,4	95,7
2	5	110	Carbonate simple	1,7	4,2	94,0
3	5	115	»	2,2	4,0	93,8
4	5	121	Carbonate double	3,0	3,8	93,2
1	19	95	Carbonate simple	0,9	18,0	81,0
2	19	102	»	1,6	15,4	83,0
3	19	118	»	2,0	14,0	82,8
4	19	120.	Carbonate double	2,8	14,0	84,7

Voici les mélanges voisins qui donnent des carbonates différents et la composition moyenne à laquelle ils conduisent pour les mélanges situés sur la ligne frontière :

CO^3KH.	Moyenne.	$NiCl^2$.	Moyenne.	H^2O.	Moyenne.
	pour 100.		pour 100.		pour 100.
2,2 3,0	2,6	4,0 3,8	3,9	93,8 93,2	93,5
2,0 2,8	2,4	14,0 13,3	13,6	83,8 84,0	83,9
2,2 2,9	2,55	1,5 1,4	1,45	96,3 95,7	94,0

Ainsi, comme à 8°, la frontière des deux carbonates est indépendante de la proportion de Ni Cl² dans le mélange; elle ne dépend que de la concentration du bicarbonate de potassium dans le mélange des solutions génératrices.

La ligne frontière, entre le domaine de formation

de $CO^3Ni.3H^2O$ et celui de formation du carbonate double, est une droite, parallèle au côté AC et menée par la concentration 2,5 pour 100 (*fig.* 48).

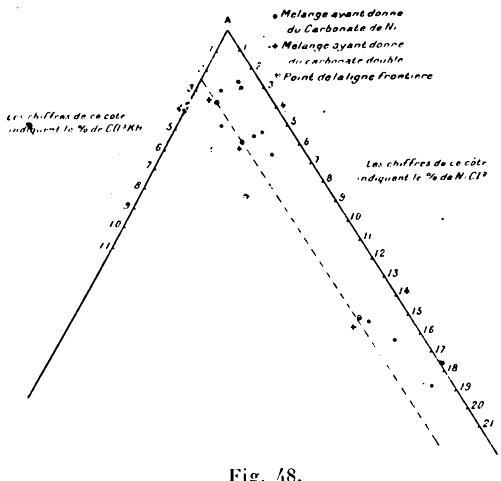


Fig. 48.

Ces résultats sont absolument les mêmes que ceux trouvés pour le magnésium, seule la position de la ligne frontière est différente.

3° *Détermination des deux régions du carbonate double.* — Dans le domaine du carbonate double, il y a deux régions : une dont les points correspondent à des mélanges donnant du carbonate double pur, et une autre où se trouvent les points figuratifs des mélanges donnant du carbonate double impur; dans ce dernier cas, le mélange donne d'abord du carbonate double, puis, vers la fin de la réaction, du carbonate simple, c'est-à-dire au total du carbonate double impur. J'ai établi, à propos du magnésium, que ces deux régions étaient limitées par deux droites issues du point cardinal et aboutissant aux points d'intersection de la ligne frontière des deux domaines avec les côtés du triangle équilatéral (*voir* p. 95).

La position du point cardinal est déterminée par ses coordonnées, qu'on peut calculer par les formules générales établies antérieurement à propos du magnésium. Voici la valeur de ces coordonnées :

Je rappelle que u_c désigne la distance du point cardinal au côté AB,
» v_c » » » AC,
» y_c » » » BC,

$$u_c = \frac{NiCl^2}{3CO^3KH + NiCl^2 + 3H^2O} h = \frac{129,60}{483,98} \times 100 = 26,78,$$

$$v_c = \frac{3CO^3KH}{3CO^3KH + NiCl^2 + 3H^2O} h = \frac{300,33}{483,98} \times 100 = 62,05,$$

$$y_c = \frac{3H^2O}{3CO^3KH + NiCl^2 + 3H^2O} h = \frac{54,05}{483,98} \times 100 = 11,17.$$

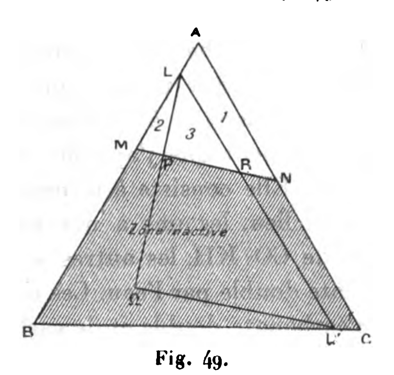


Fig. 49.

Comme pour le magnésium, on voit que c'est le pourcentage du bicarbonate de potassium qui règle la formation de l'un ou de l'autre carbonate, et que c'est de la proportion du sel de nickel que dépend la pureté ou l'impureté du carbonate double.

Les équilibres entre les solutions de bicarbonate de potassium et les deux carbonates de nickel.

Sainte-Claire Deville a montré que le carbonate double de nickel est décomposé par l'eau, comme le carbonate

correspondant de magnésium. Il n'a pas établi qu'inversement le carbonate simple, $CO^3Ni.3H^2O$, se combine avec le bicarbonate de potassium pour donner le carbonate double. Mais il est facile de le constater. Pour cela il suffit de se reporter à ce qui a été dit ci-dessus : que la formation du carbonate double est toujours précédée d'une précipitation de carbonate simple, dont la combinaison avec le CO^3KH en solution forme $CO^3Ni.CO^3KH.4H^2O$.

On est donc encore en présence d'une réaction renversable, et l'étude de la nature des équilibres auxquels elle donne lieu s'impose ici, comme pour le carbonate de magnésium, pour rechercher si cette réaction renversable est en même temps réversible.

Pour aborder ces recherches, il n'existe aucune donnée antérieure permettant de fixer, même approximativement, la composition des mélanges à mettre en expérience. J'ai employé une méthode que j'appelle *méthode des mélanges indéterminés*. Elle consiste à former des mélanges capables de donner lieu, les uns à une combinaison de $CO^3Ni.3H^2O$ et de CO^3KH, les autres à une décomposition du carbonate double par l'eau. Ces mélanges seront donc formés de carbonate double et de carbonate simple, tous deux en contact avec une solution de bicarbonate de potassium. Ils ne différeront entre eux que par la proportion de bicarbonate de potassium dans chacun d'eux. Or, on sait d'autre part que les systèmes où se produira la combinaison de $CO^3Ni.3H^2O$ et de CO^3KH, comme les systèmes où se produira la décomposition du carbonate double, sont des systèmes bivariants. Par conséquent, ces divers systèmes devront parvenir à un état final d'équilibre, où la composition de la phase liquide sera pleinement déterminée. Rien n'indique, *a priori*, que cette détermination doive être unique et que la composition finale de la liqueur doive être la même pour les systèmes

qui évoluent dans le sens d'une combinaison et pour ceux qui évoluent dans le sens d'une décomposition : c'est à l'expérience seule de trancher ce dernier point.

Quoi qu'il en soit, il y aura donc des mélanges où la concentration initiale du bicarbonate de potassium sera supérieure à la valeur qu'elle aura au moment de l'équilibre : ces systèmes seront le siège d'une combinaison de $CO^3 Ni.3 H^2 O$ et de $CO^3 KH$. Pour d'autres mélanges, au contraire, la concentration initiale sera inférieure à la concentration à l'état d'équilibre; ils seront le siège d'une décomposition du carbonate double. Mais, en commençant des recherches sur cette concentration d'équilibre, dans l'ignorance absolue où nous sommes de la valeur, même approchée, de cette concentration, il est plus rationnel de composer des mélanges indéterminés, capables d'être le siège de décomposition ou de combinaison et de laisser les lois de l'équilibre chimique révéler les phénomènes dont ils sont capables. Il ne restera plus qu'à noter les résultats.

Ces recherches sont grandement simplifiées par l'étude précédente des équilibres auxquels on arrive dans le cas des sels de magnésium. Il suffit d'examiner ce qui se passe, sous pression constante, à deux températures différentes, pour savoir si la réaction renversable aboutit à deux limites distinctes, ou bien à une seule limite, pour savoir, par conséquent, si la réaction est la même que celle des sels de magnésium, ou bien si elle est différente.

Toutes ces recherches ont été conduites de la même manière que celles pour les sels de magnésium [*voir* ce qui a été dit sur ce sujet, p. 138 et suivantes (IIIe Partie)].

RÉSULTATS.

A la température de 0°. — Quatre mélanges ont été mis en expérience à cette température. Tous renfermaient

10g de carbonate double et 10g de carbonate simple, dans 250cm³ d'une solution de CO^3KH, dont la concentration était :

	Pour 100.
Pour le mélange n° 1....	3
Pour le mélange n° 2....	2,4
Pour le mélange n° 3....	1,5
Pour le mélange n° 4....	0

Pendant neuf mois, ils ont été agités et titrés périodiquement. Après ce temps, voici quelles étaient les concentrations de CO^3KH :

	Pour 100.
Pour le mélange n° 1....	3,2
Pour le mélange n° 2....	2,5
Pour le mélange n° 3....	1,5
Pour le mélange n° 4....	0,1

La petite élévation du titre alcalimétrique, 0,1 pour 100, provient de la très faible solubilité de $CO^3Ni.3H^2O$ dans l'eau. Il faut conclure de l'invariabilité de la concentration du bicarbonate, qu'à la température de 0°, ni le carbonate double n'est décomposé par l'eau, ni le carbonate simple ne se combine avec CO^3KH. Cette température est inférieure à la température de réaction de ces systèmes.

A la température de 8°. — Quatre mélanges ont été mis en expérience à cette température. Ils renfermaient tous 10g de carbonate double et 10g de carbonate simple, dans 250cm³ d'une solution de CO^3KH contenant :

	Pour 100.
Pour le mélange n° 1....	2,7
Pour le mélange n° 2....	2,3
Pour le mélange n° 3....	1,2
Pour le mélange n° 4....	0

Après 7 mois, pendant lesquels ils ont été agités jour-

nellement et titrés périodiquement, les concentrations de CO^3HK étaient :

	Pour 100.
Pour le mélange n° 1....	1,7
Pour le mélange n° 2....	2
Pour le mélange n° 3....	1,8
Pour le mélange n° 4....	1,8

Ces résultats montrent :

1° Que les mélanges 1 et 2 ont été le siège d'une combinaison de $CO^3Ni.3H^2O$ et de CO^3KH, et que la limite de cette combinaison est atteinte lorsque la concentration de CO^3KH dans la solution est de 1,85 pour 100;

2° Que dans les mélanges 3 et 4, il y a eu décomposition du carbonate double et que la limite de cette décomposition est atteinte lorsque la concentration de CO^3KH dans la solution est de 1,8 pour 100.

A la température de 14°. — A cette température, trois mélanges ont été mis en expérience. Ils étaient formés de 10^g de carbonate double et 10^g de carbonate simple, dans 250^{cm^3} d'une solution de CO^3KH, dont les concentrations différentes étaient :

	Pour 100.
Pour le mélange n° 1....	2,8
Pour le mélange n° 2....	2
Pour le mélange n° 3....	1

Après 10 mois, les concentrations étaient :

	Pour 100.
Pour le mélange n° 1....	2,3
Pour le mélange n° 2....	2,5
Pour le mélange n° 3....	2,4

Ces chiffres montrent que le mélange n° 1 où il y a eu combinaison, et les mélanges n°s 2 et 3, où il y a eu décomposition, sont arrivés au même état final, c'est-à-dire à la même composition de la phase liquide.

CONCLUSIONS.

De ces recherches on peut conclure que l'analogie entre l'action du bicarbonate de potassium sur les sels de magnésium et sur les sels de nickel est complète.

1° Même action avec les sels solubles de ces deux métaux, puisque, dans les deux cas, on obtient deux carbonates, carbonate double et carbonate simple, qui se correspondent exactement par leurs formules.

2° Même action sur les deux carbonates simples de magnésium et de nickel, puisque la réaction réversible qui se produit dans ce cas, combinaison du bicarbonate de potassium avec le carbonate simple, aboutit à la même limite que la transformation inverse, à savoir la décomposition du carbonate double par l'eau. Seulement, la valeur de cette limite, commune aux deux réactions inverses, est différente pour les sels de magnésium et pour les sels de nickel.

II. — SELS DE COBALT.

Lorsqu'on mélange une solution de bicarbonate de potassium et une solution d'un sel soluble de cobalt, il se forme un précipité léger à peine rose. Après quelque temps, apparaissent des cristaux d'un joli sel couleur de corail, si, au début de la réaction, la concentration du bicarbonate de potassium dans le mélange était assez élevée. Tout ceci est analogue à ce qui se produit avec les sels de magnésium et de nickel. Comme particularité de cette réaction, on peut noter qu'elle est plus vive qu'avec les sels des deux autres métaux. Il faut avoir soin de ne pas trop remplir le cristallisoir dans lequel on opère, parce que le boursouflement produit par le dégagement du gaz carbonique fait déborder le mélange.

Le carbonate en gros cristaux se dépose rapidement :

il a la même forme cristalline que les carbonates de magnésium et de nickel. La précipitation du carbonate léger est très longue et se fait surtout par la surface : ce carbonate est amorphe aux forts grossissements du microscope, ce qui est une première différence avec les carbonates simples de magnésium et de nickel.

Le carbonate double a été dosé par précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-cobaltique, et transformation à l'état de pyrophosphate de cobalt :

Analyse I. — Matière 362^{mg}, pyrophosphate 182^{mg}.
Trouvé en CoO : 25,82 pour 100.
Calculé pour $CO^3Co.CO^3KH.4H^2O$: 25,77 pour 100.
Analyse II. — Matière 467^{mg}; trouvé en CoO : 26,1 pour 100.

Les dosages à l'état de sulfate, avec les mêmes précautions qui ont été dites à propos du dosage des carbonates de nickel, ont donné des résultats parfaitement concordants :

		Trouvé.	Calculé.
Matière	555^{mg}		
Sulfates	496	89,8 pour 100	89,5 pour 100
Matière	427		
Sulfates	380	89,1 »	» »

Ce carbonate est donc bien analogue aux carbonates doubles de magnésium et de nickel.

Le carbonate léger a été analysé par transformation en sulfate, comme le carbonate de nickel. Auparavant, j'ai constaté qu'il ne contient pas de potassium, à l'aide du chlorure de platine, après l'avoir transformé en chlorure : je n'ai pas obtenu de précipité de chlorure double de platine et de potassium en présence d'alcool.

Le cobalt a été dosé à l'état de sulfate en prenant les précautions habituelles, c'est-à-dire en m'assurant que la chaleur n'avait pas décomposé le sulfate de cobalt, quand il a été chauffé pour chasser l'excès d'acide et le rendre anhydre, et mis en liberté un peu de CoO. Pour

cela, j'ai constaté que le sel, après dessiccation, était complètement soluble dans l'eau.

Analyse I. — 424mg de matière bien desséchée entre du papier à filtrer ont été transformés en sulfate et ont donné 463mg de sulfate, c'est-à-dire 106,2 ou 52,9 pour 100 de CoO.

Analyse II. — Matière 264mg,5, sulfate 289mg, c'est-à-dire 109,2 pour 100 de sulfate ou 52,95 pour 100 de CoO.

Analyse III. — Matière 505mg, sulfate 559mg, c'est-à-dire 108,5 pour 100 de sulfate ou 52,4 pour 100 en CoO.

En résumé, ce carbonate donne à l'analyse en CoO :

Trouvé en CoO.	
52,9 pour 100	52,95 pour 100
52,4 »	52,4 »

Comme, dans les mêmes conditions, le carbonate simple de nickel ne donne que 43,3 pour 100 de Ni O, on voit que ce carbonate diffère des carbonates de magnésium et de nickel avec lesquels on aurait pu le croire analogue. D'après les chiffres d'analyse, ce carbonate est un carbonate basique de formule $CO^3Co.CoO.5H^2O$: cette formule correspond à 52,8 pour 100 de Co O.

L'analogie entre les sels de cobalt et de nickel ne se retrouve donc pas pour les carbonates simples. Elle ne se retrouve pas davantage dans l'action du bicarbonate de potassium sur les deux carbonates de cobalt. Je l'ai constaté par les expériences suivantes. Parallèlement aux mélanges de carbonates de nickel et de CO^3KH, dont j'ai étudié les réactions ci-dessus, j'ai mis en expérimentation des mélanges de carbonates de cobalt et de CO^3KH de même composition aux mêmes températures. L'étude de ces mélanges m'a conduit aux deux conclusions suivantes :

1° Il n'y a pas de combinaison entre le bicarbonate de potassium et le carbonate basique de cobalt à ces températures (0°, 8° et 14°). En effet, dans aucun mélange

la concentration du bicarbonate de potassium n'a diminué, ce qui aurait indiqué une combinaison. Dans tous, au contraire, la concentration de CO^3KH s'est élevée, ce qui provient de la décomposition du carbonate double du mélange.

2° Il n'y a pas de limite de décomposition, car l'augmentation de la concentration du bicarbonate de potassium s'est faite d'une manière quelconque, sans qu'il y ait apparence que cette concentration tende vers une limite déterminée. Voici les valeurs trouvées pour ces concentrations :

A 0° après 9 mois	4,9	pour 100
»	3,7	»
»	2,6	»
14° après 7 mois	3,0	»
»	3,4	»
»	2,2	»

CONCLUSIONS.

Les résultats acquis au cours de ces recherches sont les suivantes :

I. J'ai substitué aux données anciennes, que j'ai démontrées erronées, les conditions exactes à remplir pour préparer le carbonate simple de magnésium $CO^3Mg.3H^2O$ et le carbonate double $CO^3Mg.CO^3KH.4H^2O$. Ce résultat a une importance particulière pour le $CO^3Mg.3H^2O$, car elle met fin à cette anomalie que présentait l'histoire du magnésium de n'avoir pas de préparation exacte et sûre pour son carbonate normal (1).

II. J'ai montré, contrairement aux résultats d'Engel, que l'action du bicarbonate de potassium sur le carbonate trihydraté de magnésium et l'action inverse de l'eau sur le carbonate double forment un système réversible

(1) *Comptes rendus*, 1er mars 1911.

dans tout l'intervalle de température compatible avec son existence. Ce système rentre donc parfaitement dans la Thermodynamique classique, d'où les résultats antérieurs l'avaient exclu [1].

III. J'ai montré que l'action du bicarbonate de potassium sur les sels de nickel était la même que sur les sels de magnésium, à un double point de vue : 1° pour l'action sur les sels solubles qui donnent des carbonates simples et doubles de formule analogue; 2° pour les équilibres qui s'établissent entre les solutions de bicarbonate et les deux carbonates. La combinaison ou la décomposition qui se produisent aboutissent à la même limite d'équilibre pour la même température sous la même pression.

IV. J'ai montré que, dans ces conditions, les sels de cobalt se différencient nettement des sels de nickel, en ce qu'ils donnent un carbonate basique au lieu du carbonate simple, et en ce que le carbonate double est décomposé par l'eau, sans qu'on observe une limite de décomposition à chaque température.

Je puis ajouter que j'ai donné un nouvel usage chimique du triangle équilatéral imaginé par W. Gibbs. Jusqu'alors, il n'avait servi qu'à représenter graphiquement avec commodité quelques résultats. Par la combinaison de l'analyse mathématique et de la représentation géométrique, j'en ai tiré une véritable méthode applicable à l'étude de tous les systèmes chimiques ternaires et, en particulier, à toutes les dissociations des sels par l'eau. Dans tous ces cas, la méthode de recherche et les calculs à effectuer pourront être calqués sur ceux que j'ai donnés pour les sels de magnésium.

(Laboratoire de M. Barbier, Professeur de Chimie générale, Faculté des Sciences de Lyon.)

---

(1) *Comptes rendus*, 21 décembre 1910.

BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE ET CONSTITUTION CHIMIQUE;

Par MM. A. COTTON et H. MOUTON.

Dès nos premières publications sur la biréfringence magnétique des liquides purs (1), nous avons signalé ce fait très remarquable que l'existence ou tout au moins la grandeur de la biréfringence magnétique est liée à la constitution chimique des liquides étudiés. Depuis, nous avons effectué un ensemble de mesures qui ont confirmé nos résultats antérieurs et qui nous permettent aujourd'hui de les préciser et de les étendre. Dans certains cas au moins, nous pouvons prévoir non seulement si la biréfringence magnétique sera constatée, mais si elle sera grande ou faible, comparée à celle d'autres liquides pris comme types.

Nous avons en effet étudié, par les procédés que nous avons décrits, un assez grand nombre de liquides de constitution chimique variée. Quand ils se sont montrés actifs, nous avons mesuré avec soin leur biréfringence, dans le but de voir comment elle variait lorsque la structure de la molécule était modifiée. Ce champ de recherches est évidemment pour ainsi dire illimité; nous n'avons naturellement pu en explorer qu'une partie très restreinte. Il ne faut pas oublier qu'une mesure quantitative de biréfringence magnétique nécessite, même dans les conditions très bonnes où nous nous trouvons, des précautions assez grandes dans le choix de l'échantillon servant à l'examen et dans les détails de la mesure elle-même.

Nous nous sommes attachés à opérer autant que possible sur des produits bien définis. On verra plus loin que, pour les liquides dont nous avons mesuré les biréfringences dans nos recherches récentes, nous avons déterminé avec quatre décimales (la cinquième n'étant donnée qu'à

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XIX, 1910, p. 153 et t. XX, 1910, p. 194. Dans ce deuxième Mémoire, p. 197, ligne 2, *lire* 6439 *au lieu* de 6708, et p. 245, ligne 3, *lire* 11°,8, *au lieu* de 18°.

titre d'indication) les indices de réfraction pour la raie D du sodium et pour les raies C et F de l'hydrogène [1]. D'une part, cette détermination donne, comme nous l'avons montré, une première indication sur la façon dont la biréfringence magnétique varie avec la longueur d'onde ; d'autre part, au point de vue qui nous occupe, elle fournit un procédé d'une application commode pour définir dans une certaine mesure les corps que nous avons employés.

Bon nombre de ces corps ont été mis à notre disposition par des chimistes qui les avaient préparés eux-mêmes ou purifiés avec le plus grand soin en vue d'autres recherches. Nous devons remercier notamment MM. Pascal, Lespieau, Vavon, Darzens, Lemoult pour l'aide obligeante qu'ils ont ainsi apportée à nos recherches. Nous sommes tout particulièrement reconnaissants à M. Pascal qui a mis à notre disposition les échantillons mêmes qui avaient servi à ses belles mesures magnétiques, et qui nous a en outre fourni à diverses reprises des suggestions utiles.

Dans ce qui va suivre, nous étudierons successivement les liquides aromatiques et ceux qui en dérivent, puis les composés de la série grasse. Nous nous bornerons provisoirement au cas des corps qu'on peut étudier à l'état liquide ou surfondu, en réservant pour un travail ultérieur l'étude des mélanges et de quelques corps dissous.

Liquides aromatiques. — Comme dans nos recherches précédentes, *pour tous les liquides aromatiques que nous avons pu observer, nous avons toujours trouvé une biréfringence magnétique positive.* La variété des types chimiques étudiés permet d'affirmer que c'est là une propriété générale des substances si nombreuses renfermant le noyau benzénique ou les noyaux analogues. Les Tableaux qui suivent contiennent les résultats de nos mesures. Celles-ci ont été faites en comparant les valeurs de la biré-

---

(1) Nous n'avons pas cru nécessaire de faire ces mesures pour quelques composés que le commerce fournit suffisamment purs et pour lesquels les tables suffisent. Nos déterminations ont été faites avec un réfractomètre de Pulfrich.

fringence magnétique des substances avec celle du nitrobenzène observé dans le même champ. Les angles lus au polarimètre résultent, comme on l'a vu, de 12 lectures, 6 sans courant et 6 avec courant. Nous pensons que ces angles sont mesurés à une ou deux minutes près et que les rapports mesurant la grandeur de la biréfringence sont connus à environ 2 pour 100 près. Nous avons rappelé toutefois les résultats de quelques déterminations antérieures faites avec un petit électro-aimant et que nous n'avons pu encore reprendre dans de meilleures conditions. Les résultats correspondants sont placés entre parenthèses.

Toutes les mesures dont il s'agit ici ont été faites avec la lumière jaune de l'arc au mercure (longueur d'onde 0,578 μ environ).

Dans les Tableaux qui suivent, la première colonne contient un numéro d'ordre qui permet de se reporter au Tableau des indices, la deuxième le nom du liquide (1), la troisième sa température mesurée au moment de la mesure de la biréfringence. La quatrième colonne renferme les valeurs b de la biréfringence observée, celle du nitrobenzène, sous une égale épaisseur et dans les mêmes conditions, étant égale à 100. En d'autres termes, b est égal au rapport multiplié par 100 entre les angles β mesurés au polarimètre pour le corps et pour le nitrobenzène.

Cette colonne représente donc les biréfringences *magnétiques relatives à épaisseur égale*. Pour obtenir les nombres qui y figurent, nous avons dans chaque cas apporté à la mesure de la biréfringence du nitrobenzène la légère correction nécessaire pour en ramener le résultat à ce qu'il aurait été si la température avait été la même que pour le corps étudié. Ces valeurs relatives se rapportent donc aux diverses températures indiquées dans la colonne précédente.

Il y a sans doute un certain arbitraire à comparer les divers corps pris à des températures qui ne sont pas iden-

(1) Les produits marqués P. D, L nous ont été obligeamment fournis par MM. Pascal, Darzens, Lemoult. Ceux marqués K provenaient de la maison Kahlbaum.



tiques. Mais si l'on s'était astreint, ce qui eût été très long, à faire toutes les mesures à température constante, les résultats obtenus n'eussent pas été beaucoup plus intéressants, puisqu'il s'agit de corps dont les points de fusion, les points critiques, etc., varient beaucoup de l'un de l'autre. Cette remarque a déjà été faite par Leiser à propos de recherches analogues sur le phénomène de Kerr.

Ces biréfringences magnétiques relatives se rapportent ainsi à des corps qui sont pris dans des états non correspondants, et à des masses variables d'une substance à l'autre. Ils représentent les grandeurs réelles que l'on trouverait pour les biréfringences si l'on plaçait successivement tous les corps dans le même tube et dans un champ où le nitrobenzène, à la même température, possède une biréfringence égale à 100.

Ces nombres permettent, d'ailleurs, de trouver facilement la valeur absolue de la biréfringence magnétique de chaque liquide à la température où il a été étudié. Il suffit de se reporter à la détermination que nous avons faite (1) de la valeur absolue de la biréfringence pour le nitrobenzène, et d'utiliser la loi de variation, également connue (2), de cette biréfringence en fonction de la température.

Nous appelons *biréfringence magnétique spécifique* b_s d'un liquide le quotient du nombre b qui lui correspond par sa densité d. Les densités employées qui figurent dans la cinquième colonne ont été pour la plupart simplement prises dans les Tables, les autres nous ont été communiquées par M. Pascal. En toute rigueur, il aurait fallu les déterminer sur nos échantillons eux-mêmes et à la température de l'observation magnéto-optique, mais cela n'est pas nécessaire. Nous donnons bien, en effet, dans les

(1) *Comptes rendus*, t. CLI, 1910, p. 862.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XX, 1910, p. 242. Il aurait été préférable d'employer comme liquide de comparaison le naphtalène monobromé, dont la biréfringence, presque aussi grande, varie moins avec la température, mais nous avions déterminé avec plus de soin la variation thermique de la biréfringence du nitrobenzène.

Tableaux, les valeurs des rapports b avec trois chiffres, tels qu'on les a trouvés, mais il ne faut pas oublier qu'en réalité ces rapports ne sont déterminés qu'à environ 2 pour 100 près.

Les biréfringences magnétiques spécifiques b_s qui viennent d'être définies figurent dans la sixième colonne. Elles représentent (en valeur relative) les biréfringences qu'on observerait si l'on s'arrangeait de manière que les rayons lumineux traversent dans chaque cas une *masse constante* des différents corps placés dans le même champ. La définition adoptée rappelle celle du pouvoir rotatoire spécifique des liquides purs agissant sur la lumière polarisée. Dans les deux cas, il paraît intéressant de comparer des masses égales des différents corps. Les nombres ainsi obtenus ne renseignent pas sur l'action de chaque molécule isolée : pour avoir ce qu'on pourrait appeler des *biréfringences magnétiques moléculaires*, c'est-à-dire les biréfringences pour un nombre égal de molécules rencontrées par les rayons, on serait conduit à multiplier les valeurs de $\frac{b}{d}$ par les poids moléculaires. Nous indiquerons plus loin pourquoi nous nous sommes dispensés de faire figurer dans les Tableaux les valeurs ainsi calculées. Enfin les dernières colonnes de chaque Tableau indiquent pour chaque corps la structure chimique de la molécule et les valeurs des indices de réfraction pour les trois raies C, D et F déterminés comme il a été dit plus haut. La colonne marquée t' indique la température à laquelle ces mesures d'indices ont été faites.

Les Tableaux qui suivent se rapportent, le premier aux dérivés monosubstitués du benzène, les deux suivants aux dérivés bi- et trisubstitués ; le quatrième à des corps renfermant plusieurs noyaux benzéniques, la cinquième à des corps renfermant un noyau naphtalénique ou des noyaux plus complexes. Nous examinerons ces diverses substances tout d'abord, et nous indiquerons plus loin ce que nous avons trouvé pour les corps non aromatiques.

TABLEAU I. — *Formules et indices de réfraction.*

	t'.	n_C.	n_D.	n_F.
(1) C^6H^6	»	»	»	»
(2) C^6H^5F	19,1	1,4647$_2$	1,4687$_4$	1,4792$_9$
(3) C^6H^5Cl	»	»	»	»
(4) C^6H^5Br	»	»	»	»
(5) C^6H^5I	17,8	1,6142$_4$	1,6212$_5$	1,6392$_5$
(6) $C^6H^5 — CN$	17	1,5269$_8$	1,5322$_5$	1,5551$_1$
(7) $C^6H^5 — NH^2$	20,7	1,5785$_7$	1,5854$_5$	1,6035$_4$
(8) $C^6H^5 — NO^2$	20	1,5455	1,5524	1,5713
(9) $C^6H^5 — CH^3$	»	»	»	»
(10) $C^6H^5 — CH^2Cl$	17,4	1,5342	1,5391	1,5516
(11) $C^6H^5 — CHCl^2$	19,4	1,5464$_6$	1,5515$_0$	1,5640$_0$
(12) $C^6H^5 — CCl^3$	19,2	1,5534$_1$	1,5583$_9$	1,5707$_8$
(13) $C^6H^5 — CF^3$	18,6	1,4068$_1$	1,4153$_9$	1,4242$_3$
(14) $C^6H^5 — CH^2CN$	17	1,5198$_4$	1,5243$_2$	1,5355$_3$
(15) $C^6H^5 — CH^2OH$	21,9	1,5322$_8$	1,5372$_7$	1,5494$_7$
(16) $C^6H^5 — CH^2CH^3$	20,2	1,4917$_4$	1,4959$_4$	1,5069$_3$
(17) $C^6H^5 — CH^2CH^2OH$	16,8	1,5292$_3$	1,5336$_9$	1,5451$_9$
(18) $C^6H^5 — CH^2CH^2CH^3$	20	1,4885$_1$	1,4925$_1$	1,5028$_9$
(19) $C^6H^5 — CH(CH^3)^2$	16,5	1,5106$_4$	1,5151$_9$	1,5266$_8$
(20) $C^6H^5 — CH = CH^2$	»	»	»	»
(21) $C^6H^5 — CH = CHCH = CH^2$	16,2	1,5997$_8$	1,6089$_5$	1,6341$_0$
(22) $C^6H^5 — C \equiv CH$	17,4	1,5437$_4$	1,5501$_2$	»
(23) $C^6H^5 — OCH^3$	21,7	1,5115$_9$	1,5164$_7$	1,5290$_1$
(24) $C^6H^5 — OC^2H^5$	18,8	1,5037$_4$	1,5084$_0$	1,5199$_9$
(25) $C^6H^5 — CHO$	»	»	»	»
(26) $C^6H^5 — COCl$	20,9	1,5465$_4$	1,5527$_1$	1,5686$_7$
(27) $C^6H^5 — COCH^3$	18,8	1,5284$_2$	1,5337$_7$	1,5480$_8$
(28) $C^6H^5 — CO^2CH^3$	18,7	1,5093$_9$	1,5143$_5$	1,5267$_0$
(29) $C^6H^5 — CO^2C^2H^5$	18,7	1,5011$_6$	1,5057$_2$	1,5174$_1$
(30) $C^6H^5 — CO^2C^3H^7$	20,3	1,4955$_8$	1,5000$_2$	1,5109$_5$
(31) $C^6H^5 — CO^2C^5H^{11}$	»	»	»	»
(32) $C^6H^5 — CH^2OCOCH^3$	»	»	»	»
(33) $C^6H^5 — CH = CH — CO^2C^2H^5$	»	»	»	»
(34) $C^6H^5 — CH = NCH^3$	17,3	1,5456$_9$	1,5519$_1$	1,5685$_9$
(35) $C^6H^5 — CH = NOH$	17,6	1,5852$_5$	1,5929$_7$	1,6130$_3$
(36) $C^6H^5 — NH — NH^2$	19	1,6011$_6$	1,6082$_8$	1,6269$_3$

TABLEAU I. — *Biréfringences magnétiques : dérivés monosubstitués du benzène.*

	t.	b.	d.	b_s.
(1) Benzène	18,3	23,3	0,88	26,5
(2) Benzène monofluoré (P)	13	25,5	1,03	24,8
(3) Benzène monochloré	20	28,8	1,11	26,0
(4) Benzène monobromé	15,7	25,7	1,50	17,1
(5) Benzène monoiodé	16,4	24,8	1,84	13,5
(6) Cyanure de phényle (P)	14	39,5	1,01	39,0
(7) Aniline	13,4	16,0	1,02	15,6
(8) Nitrobenzène	»	100	1,20	83,5
(9) Toluène	17,5	24,5	0,87	28,2
(10) Chlorure de benzyle (P)	16,6	24,2	1,10	21,8
(11) Chlorure de benzylidène (P)	16,6	23,8	1,25	19,0
(12) Phénylchloroforme (P)	17	25,4	1,38	18,4
(13) Phénylfluoroforme (P)	16,8	26,7	1,18	22,5
(14) Cyanure de benzyle (P)	14,2	22,5	1,01	22,2
(15) Alcool benzylique (K)	15,8	26,0	1,05	24,8
(16) Ethylbenzène	17,4	21,5	0,87	24,8
(17) Alcool phényléthylique (D)	13,8	19,0	1,02	18,5
(18) Propylbenzène	18,3	20,3	0,86	23,6
(19) Isopropylbenzène (*Cumol* K)	14,5	26,0	0,87	29,2
(20) Cinnamène (P. *après dist.*)	15,2	36,8	0,91	40,5
(21) Phénylbutadiène (L)	15,4	64	0,97	66
(22) Phénylacétylène (P)	14,1	27,5	0,93	29,5
(23) Anisol (K)	16,5	22,2	0,99	22,4
(24) Phénétol (P)	14,8	21,8	0,97	22,5
(25) Aldéhyde benzylique	15,2	59,5	1,05	56,6
(26) Chlorure de benzoyle (K)	13,6	66	1,22	54
(27) Acétophénone (*surf.*)	21,7	49	1,03	47,5
(28) Benzoate de méthyle (P.)	14,8	40,3	1,09	37,0
(29) Benzoate d'éthyle (P)	16	37	1,05	35
(30) Benzoate de propyle (K)	13,4	33	1,03	32
(31) Benzoate d'amyle	19,7	(27)	1,00	(27)
(32) Acétate de benzyle	?	(33)	1,04	(32)
(33) Cinnamate d'éthyle	17	(60)	1,05	(57)
(34) Benzylidène-méthylamine (P)	13,6	45,8	0,98	46,5
(35) α-Benzaldoxime *surf.* (P)	12,5	67,6	1,02	66,3
(36) Phénylhydrazine (*surf.*)	20,4	29,6	1,09	27,2

TABLEAU II. — *Formules et indices de réfraction.*

	t'.	n_C.	n_D.	n_F.
(37) $C^6H^4(CH^3)^2_{(1,2)}$	22,3	1,5000	1,5042	1,5159
(38) $C^6H^4(CH^3)^2_{(1,3)}$	20	$1,4934_8$	$1,4978_5$	$1,5091_8$
(39) $C^6H^4(CH^3)^2_{(1,4)}$	23,4	1,4898	1,4942	1,5055
(40) $C^6H^4(CH^3)_1(NO^2)_2$	»	»	»	»
(41) $C^6H^4(CH^3)_1(NO^2)_3$	»	»	»	»
(42) $C^6H^4(OCH^3)_1(CH=CH-CH^3)_4$	18,4	$1,5537_8$	$1,5606_9$	$1,5791_9$
(43) $C^6H^4(CF^3)_1(NO^2)_4$	18,7	$1,4694_0$	$1,4741_8$	»
(44) $C^6H^4(F)_1(OC^2H^5)_4$	19,1	$1,5156_9$	$1,5203_9$	$1,5325_0$
(45) $C^6H^4(Cl)_1(OC^2H^5)_4$	19	$1,5180_4$	$1,5226_8$	$1,5348_6$

TABLEAU III. — *Formules et indices de réfraction.*

	t'.	n_C.	n_D.	n_F.
(46) C^6H^3 — $(CH^3)_1$, $(CH^3)_2$, $(CH^3)_4$	17	$1,5018_4$	$1,5063_9$	$1,5174_5$
(47) C^6H^3 — $(CH^3)_1$, $(CH^3)_3$, $(CH^3)_5$	18	$1,4912_7$	$1,4954_1$	$1,5061_1$
(48) C^6H^3 — $(Cl)_1$, $(NO^2)_2$, $(NO^2)_4$	»	»	»	»
(49) C^6H^3 — $(CH^2-CH=CH^2)_1$, $(O)_3$ $(O)_4$ > CH^2 ..	19	$1,5339_2$	$1,5390_2$	$1,5525_5$
(50) C^6H^3 — $(CH=CH-CH^3)_1$, $(O)_3$ $(O)_4$ > CH^2 ...	19,3	$1,5685_7$	$1,5759_1$	$1,5956_5$
(51) C^6H^3 — $(CH^2-CH=CH^2)_1$, $(OCH^3)_3$, $(OH)_4$ ...	19,4	$1,5363_8$	$1,5415_5$	$1,5548_5$
(52) C^6H^3 — $(CH=CH-CH^3)_1$, $(OCH^3)_3$, $(OH)_4$ ...	19	$1,5668_2$	$1,5739_0$	$1,5924_1$
(53) C^6H^3 — $(C^3H^7)_1$, $(OH)_3$, $(CH^3)_4$	15,6	$1,5203_3$	$1,5247_2$	$1,5360_5$
(54) C^6H^3 — $(C^3H^7)_1$, $(OH)_2$, $(CH^3)_4$	16,8	$1,5179_6$	$1,5223_9$	$1,5337_6$

TABLEAU II. — *Dérivés disubstitués du benzène.*

	t.	*b.*	*d.*	b_s.
(37) Orthoxylène (K)	14	27,8	0,88	31,6
(38) Métaxylène (K)	16,2	25,0	0,87	28,8
(39) Paraxylène (K)	20	26,6	0,86	31,0
(40) Orthonitrotoluène	16,5	(58)	1,16	(50)
(41) Métanitrotoluène	22	(77)	1,17	(67)
(42) Anéthol (P)	21,4	74,1	0,99	75,0
(43) Phénylfluoroforme paranitré (P)	15	58,0	1,45	40,0
(44) Parafluophénétol (P)	17,8	30,8	1,11	26,3
(45) Parachlorophénétol (P)	15,1	26,4	1,11	23,8

TABLEAU III. — *Dérivés trisubstitués du benzène.*

(46) Pseudocumène (K)	15,6	28,0	0,88	31,8
(47) Mésytilène (K)	16	22,2	0,86	25,8
(48) Chlorodinitrobenzène (P.-*fondu*)	?	108	(1,5)	(70)
(49) Safrol (P)	17,2	24,1	1,10	21,9
(50) Isosafrol (P)	17,2	49,5	1,13	43,8
(51) Eugénol (P)	15,8	20,9	1,07	19,5
(52) Isoeugénol (P)	16,8	36,0	1,09	33,0
(53) Carvacrol (P)	13	15,1	0,98	15,5
(54) Thymol (*surf.*)	13,4	17,7	0,97	18,3

TABLEAU IV. — *Formules et indices de réfraction.*

	t'.	n_C.	n_D.	n_F.
(55) $(C^6H^5)^2 = C = CH^2$..........	19	$1,6018_8$	$1,6091_4$	»
(56) $C^6H^5 - CO - C^6H^5$..........	19	$1,6002_7$	$1,6076_9$	»
(57) $C^6H^5 - CO^2 - CH^2 - C^6H^5$...	21,5	$1,5628_4$	$1,5684_9$	$1,5851_1$
(58) $C^6H^4(OH)_1(CO^2C^6H^5)_2$......	»	»	»	»

TABLEAU V. — *Formules et indices de réfraction.*

	t'.	n_C.	n_D.	n_F.
(59) $C^{10}H^7Cl$....	»	»	»	»
(60) $C^{10}H^7Br$...	»	»	»	»
(61) $C^{10}H^7CN$...	17,8	$1,6209_1$	$1,6298_1$	$1,6538_4$
(62) $C^{10}H^7NO^2$..	»	»	»	»
(63) $(C^{10}H^7 - CO^2)_2 - C^6H^4 - (OH)_1$	»	»	»	»
(64) C^9H^8......	16,1	$1,5675_4$	$1,5738_7$	$1,5903_9$
(65) C^9H^{10}......	20,8	$1,5303_8$	$1,5351_2$	$1,5471_7$
(66) C^9H^7N.....	16,5	$1,6151_6$	$1,6235_1$	$1,6457_9$
(67) $C^9H^{11}N$....	19,3	$1,5989_1$	$1,6061_9$	»

TABLEAU IV. — *Corps à plusieurs noyaux benzéniques.*

	t.	*b.*	*d.*	b_s.
(55) Diphényléthylène (P)	16,4	48	1,03	46,5
(56) Benzophénone (*surf.*)	14	57,2	1,12	51,2
(57) Benzoate de benzyle (P)	15,8	38,4	1,12	34,3
(58) Salicylate de phényle (salol, *surf.*)	16	(62)	»	»

TABLEAU V. — *Noyau naphtalénique. — Noyaux complexes et hétérocycliques.*

(59) Naphtalène monochloré α (K)	15	108	1,2	90
(60) Naphtalène monobromé α (K)	17	99	1,49	66,5
(61) Naphtonitrile α (K) (*surf.*)	17	166	1,41	149
(62) Naphtalène mononitré α	D'après les solutions.			173,5
(63) Salicylate de naphtyle (bétol, *surf.*)	18	(160)	»	»
(64) Indène (P.)	13,8	44,6	1,02	43,8
(65) Hydrindène (P)	15,2	28,4	0,98	29,1
(66) Quinoléine (P)	14,9	83,0	1,09	75,8
(67) Tétrahydroquinoléine (P)	16,8	36,5	1,06	34,3

TABLEAU V. — *Formules et indices de réfraction* (suite).

	t'.	n_C.	n_D.	n_F.
(68) $C^{10}H^9N$....	19,5	$1,6038_0$	$1,6115_7$	»
(69) C^5H^5N.....	»	»	»	»
(70) C^4H^4S.....	14,4	$1,5260_3$	$1,5308_8$	$1,5433_7$
(71) C^4H^5N.....	»	»	»	»
(72) $C^5H^4O^2$....	»	»	»	»

Influence de la structure chimique. Choix des valeurs à comparer. — Il s'agit, maintenant, d'utiliser les Tableaux qui précèdent; de chercher à établir, s'il est possible, des relations entre la grandeur de la biréfringence et la constitution chimique.

Une première question se pose alors. Quelles valeurs faut-il comparer? Les biréfringences à épaisseur égale b, ou à masse égale b_s, ou les biréfringences moléculaires? Lorsque, dans une série de corps homologues, la densité varie peu, les valeurs de b et de b_s se suivent évidemment dans le même ordre : on observe alors qu'en général elles varient régulièrement suivant l'ordre naturel de ces corps. C'est ainsi que les valeurs trouvées pour les quatre benzoates étudiés décroissent régulièrement du benzoate de

TABLEAU V. — *Noyau naphtalénique. — Noyaux complexes et hétérocycliques* (suite).

	t.	*b.*	*d.*	b_s.
(68) Méthylquinoléine α (P)	16,5	93,6	1,09	86,2
(69) Pyridine	18,5	(27)	0,98	(27)
(70) Thiophène (P)	14,8	15,6	1,06	14,7
(71) Pyrrol	16	(7)	0.97	(7)
(72) Furfurol	17	(45)	1,14	(39)

méthyle au benzoate d'amyle; de même encore, les biréfringences b ou b_s décroissent régulièrement dans la série toluène, éthylbenzène, propylbenzène (le benzène lui-même devant être mis à part). Mais, lorsque les densités diffèrent notablement, l'avantage qu'il y a à considérer les biréfringences spécifiques apparaît nettement. Si l'on compare en effet le toluène et ses dérivés chlorés dans la chaîne latérale, c'est-à-dire un groupe de corps dont la densité varie de 0,87 à 1,38, on obtient le résultat suivant :

	Températures.	*b.*	b_s.
$C^6H^5CH^3$	17°,5	24,5	28,2
$C^6H^5CH^2Cl$	16,6	24,2	21,8
$C^6H^5CHCl^2$	16,6	23,8	19,0
$C^6H^5CCl^3$	17,0	25,4	18,4

On voit que du toluène au phénylchloroforme les biréfringences spécifiques décroissent régulièrement, tandis que les valeurs de b ne se comportent pas d'une manière aussi simple.

Cette raison nous a conduits à comparer entre elles les valeurs de b_s; or, nous allons voir qu'en les employant, on arrive à quelques résultats intéressants au point de vue des relations avec la structure chimique. On n'obtiendrait pas l'équivalent si l'on considérait les biréfringences moléculaires. Ces dernières croissent en général, dans les séries de corps qu'on est naturellement conduit à comparer, avec le poids moléculaire lui-même. En d'autres termes, l'effet optique de chaque molécule semble d'autant plus marqué qu'elle est plus grosse. Mais à part ce fait qui paraît presque évident par lui-même, la considération des valeurs moléculaires ne semble conduire ici à aucun résultat utile. Il en serait autrement s'il s'agissait d'un phénomène obéissant à des lois d'additivité; or, on va voir que ce n'est pas le cas.

Dérivés monosubstitués. Groupements additifs et soustractifs (¹). — Si l'on compare, en consultant le premier Tableau, les différents dérivés monosubstitués, on voit que, parmi les atomes ou les radicaux que l'on met à la place d'un atome d'hydrogène dans le benzène, il y en a pour lesquels la biréfringence spécifique b_s se trouve diminuée : nous les appellerons radicaux *soustractifs*. Pour d'autres, au contraire, elle se trouve augmentée, nous les appellerons radicaux *additifs*. On verra bientôt qu'il y a quelque intérêt, non seulement à classer ainsi les radicaux d'après le sens dans lequel s'exerce ici leur action, mais encore à considérer la grandeur de cette action. Il est facile de le faire en groupant les nombres de la sixième colonne du

(¹) *Comptes rendus*, t. CLIV, mars 1912, p. 818.

Tableau par ordre de grandeur croissante. On obtient ainsi les résultats suivants :

Diminuent la biréfringence spécifique du benzène les corps ou les groupements *soustractifs* suivants, par ordre d'influence décroissante :

$$—I, —NH^2, —Br, —CCl^3, —CF^3, —OC^2H^5, —C^3H^7, —F, —Cl.$$

Augmentent la biréfringence spécifique du benzène les groupements additifs suivants, par ordre d'influence décroissante :

$$—NO^2, \quad —C \equiv N, \quad —C \equiv CH, \quad —CH^3 \ldots$$

Moins actifs que — NO^2, mais souvent plus que tous les groupes qui le suivent dans la liste précédente, sont ceux *qui contiennent un carbone directement rattaché au noyau et possédant par ailleurs une liaison double.*

Tels sont, par exemple, les groupes

$$—CH = C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown R\end{matrix}, \quad —C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown R\end{matrix}, \quad —CH = NR$$

où R est un atome d'hydrogène ou un radical monovalent. L'influence du groupe varie naturellement dans une certaine mesure avec R, mais cette influence d'un carbone muni d'une liaison double apparaît sans peine au premier examen du Tableau : en effet, pour les dérivés monosubstitués, les biréfringences spécifiques varient de 13,5 à 83,5, ce dernier nombre correspondant au nitrobenzène qui est à part ; or, seuls les corps pourvus d'un tel carbone, et tous ces corps à l'exception des benzoates, ont une biréfringence supérieure à 40. Voici en effet les corps qui donnent des valeurs de b_s supérieures à 40 :

$C^6H^5—CH = CH^2$...... $b_s = 40{,}5$	$C^6H^5—C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown CH^3\end{matrix}$.... 47,5
	$C^6H^5—C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown Cl\end{matrix}$...... 54
$H^5—CH = CH—CO^2—C^2H^5$.. 57	$C^6H^5—CH = NCH^3$. 46,5
$C^6H^5—CH = CH—CH = CH^2$. 66	$C^6H^5—CH = NOH$. 66,3

Il importe que le carbone ainsi pourvu d'une liaison double soit immédiatement voisin du noyau benzénique. Nous n'avons pu nous procurer les deux dérivés monosubstitués qu'on obtient en soudant au noyau benzénique du propylène $CH^2 = CH\text{-}CH^3$ par l'une ou l'autre extrémité de la chaîne, mais la différence en question apparaît avec une grande netteté quand on compare (*voir* le Tableau III), d'une part, l'isosafrol à son isomère le safrol; d'autre part, l'isoeugénol à son isomère l'eugénol : ces deux isomères ne diffèrent entre eux que par la place de la double liaison dont l'influence est manifeste :

$$\text{Isosafrol} \quad C^6H^3\begin{cases} CH = CH - CH^3 \\ O \\ O \end{cases}\!\!\!>CH^2 \quad \ldots\, b_s = \; 44$$

$$\text{Safrol} \quad C^6H^3\begin{cases} CH^2 - CH = CH^2 \\ O \\ O \end{cases}\!\!\!>CH^2 \quad \ldots\ldots\ldots \; 22$$

$$\text{Isoeugénol} \quad C^6H^3\begin{cases} CH = CH - CH^3 \\ O\,CH^3 \\ O\,H \end{cases} \quad \ldots\ldots\ldots \; 33$$

$$\text{Eugénol} \quad C^6H^3\begin{cases} CH^2 - CH = CH^2 \\ O\,CH^3 \\ O\,H \end{cases} \quad \ldots\ldots\ldots \; 19{,}5$$

Cette influence d'une double liaison et de la place qu'elle occupe est à rapprocher de celle qui a été constatée dans les recherches réfractométriques.

Pour faire comprendre l'intérêt qu'il y a à dresser ainsi la liste de radicaux additifs ou soustractifs, examinons immédiatement les résultats donnés dans le Tableau V se rapportant à quelques dérivés de la naphtaline ou de la quinoléine. Si on les compare aux dérivés correspondants du benzène, on trouve que ces radicaux exercent leur influence de la même manière :

Dérivés du benzène.

Benzonitrile (cyanure de phényle)......	$b_s = 39$
Benzène monochloré	26
Benzène monobromé	17
Benzène..............................	26,5
Méthylbenzène (toluène)	28,2

Dérivés du naphtalène.

Naphtonitrile α (*surf.*)................	149
Naphtalène monochloré α..............	90
Naphtalène monobromé α..............	66

Dérivés de la quinoléine.

Quinoléine...........................	76
Méthylquinoléine α....................	86

Une vérification de la même règle résulte encore de l'étude des solutions du nitronaphtalène α, corps que nous n'avons pu étudier encore directement à l'état fondu. Comme le groupe — NO^2 est de tous les groupes additifs, celui dont l'action est, la plus nette; comme d'autre part les dérivés naphtaléniques sont plus actifs que les dérivés benzéniques correspondants, on peut s'attendre à trouver pour le nitronaphtalène une valeur de b_s élevée, supérieure à celle du nitrobenzène. L'expérience a confirmé cette prévision : la solution de ce corps que nous avons étudiée, solution faite dans le nitrobenzène, agit davantage sur la lumière polarisée que le nitrobenzène pur. Or, si l'on calcule la part de cette biréfringence qui est due au composé naphtalénique, en admettent la loi des mélanges — nous reviendrons plus tard sur ce point — on trouve que b_s doit être voisin de 173,5. Le dérivé nitré se met donc encore ici en tête. Il serait intéressant d'étendre ces recherches aux dérivés de l'anthracène, pour lesquels on pourrait s'attendre à des biréfringences

spécifiques plus grandes encore, mais ces corps ont un point de fusion encore plus élevé.

Nous ajouterons enfin que, parmi les différents corps à noyau hétérocyclique qui figurent dans le Tableau, et dont la biréfringence est aussi positive, le furfurol s'est montré le plus actif; or, il renferme précisément le groupement $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$ qui est très nettement additif, comme on l'a vu, quand il est directement rattaché au noyau.

Les groupements additifs et soustractifs introduits dans un noyau paraissent donc avoir une action spécifique. Nous retrouverons cette influence lors de l'étude des corps de la série grasse. Indiquons dès à présent comment il nous semble qu'on peut rendre compte de leur intervention par la théorie.

Nous avons rendu compte de la biréfringence magnétique du benzène en faisant l'hypothèse que la molécule de ce corps est optiquement anisotrope et tend d'autre part à s'orienter dans un champ magnétique; cette hypothèse a été précisée et développée dans un travail théorique de Langevin (1). Admettons alors que les atomes et les groupements qu'on substitue à l'hydrogène du benzène possèdent, eux aussi, une certaine anisotropie magnétique et optique : les propriétés du dérivé substitué dépendront donc à la fois du noyau et des groupes qui y sont rattachés. Un groupement qui, par exemple, tend à la fois à favoriser l'orientation du noyau et à renforcer son anisotropie optique sera fortement additif. On s'explique alors aussitôt que leur action soit la même lorsqu'on les substitue non seulement dans le noyau benzénique, mais dans les noyaux *analogues* (2).

(1) LANGEVIN, *Le Radium*, t. VII, septembre 1910, p. 249. *Voir* aussi POCKELS, *Le Radium*, t. IX, avril 1912, p. 148 et ENDERLE, *Dissertation*, Freiburg i. B., 1912.

(2) Les chimistes donnent pour le naphtalène, l'anthracène des

Dérivés polysubstitués. — La même hypothèse permet de rendre compte des résultats fournis dans les Tableaux II, III et IV relatifs aux dérivés polysubstitués et aux corps renfermant plusieurs noyaux.

Ces Tableaux peuvent fournir déjà quelques indications utiles, bien qu'ils présentent beaucoup de lacunes ne serait-ce que parce que nombre de corps intéressants ont un point de fusion trop élevé.

L'exemple des trois xylènes suffit à montrer que la substitution de deux radicaux identiques exerce sur la biréfringence spécifique une action qui dépend de la position relative de ces radicaux. L'orthoxylène et le paraxylène ont des biréfringences magnétiques spécifiques voisines (respectivement 31,6 et 31), mais le métaxylène donne une valeur de b_s (28,8) nettement inférieure, ne dépassant guère celle du toluène. Cette influence de la place des substitutions a été également remarquée pour la biréfringence électrique. Les recherches de Leiser et de A. Lippmann l'ont mise très nettement en évidence [1]. Or, dans ce cas, comme dans celui de la biréfringence magnétique, l'hypothèse d'après laquelle les groupements introduits dans la molécule seraient eux aussi anisotropes, écarte immédiatement la recherche de lois simples d'additivité et rend tout naturel que des isomères de position aient des biréfringences spécifiques différentes. La biréfringence spécifique, dans notre pensée, donne la mesure de l'anisotropie du liquide soumis à l'action du champ, et cette anisotropie dépend à la fois de l'anisotropie magné-

---

schémas formés de 2 ou 3 noyaux benzéniques accolés. Si l'on suppose que ces noyaux benzéniques sont tous orientés de la même façon, on prévoit que l'effet des substitutions doit être le même que pour le benzène, et l'on s'explique aussi que leurs dérivés soient plus actifs que les dérivés correspondants du benzène.

(1) Leiser, *Habilitationsschr.*, Karlsruhe, 1910, ou *Abhandl. d. d. Bunsen Gesellsch.*, 1910, n° 4. — A. Lippmann, *Z. f. Elektrochemie*, t. XVII, 1911, p. 15; *Inaugural Diss.*, Leipzig, 1912.

tique et de l'anisotropie optique des diverses molécules. Lorsqu'on introduit dans un noyau deux groupements identiques nettement additifs ou soustractifs, au couple d'orientation d'origine magnétique qui s'exerce sur le noyau lui-même se superposent les couples qui s'exercent sur les deux groupements. Or, ces divers couples se composent entre eux au lieu de s'ajouter : ce sont des vecteurs et non des quantités scalaires. De même, les effets produits sur l'anisotropie optique du noyau par l'introduction de groupements eux-mêmes anisotropes dépendent aussi de la façon dont ces groupements sont liés au noyau et orientés les uns par rapport aux autres.

Non seulement les effets de deux substitutions identiques ne sont pas additifs, mais les effets de plusieurs substitutions identiques peuvent se compenser plus ou moins entièrement, ce qui se comprend de la même façon. C'est ce que montre particulièrement l'exemple de deux dérivés trisubstitués du benzène : le pseudocumène et le mésitylène. Dans le premier de ces composés, où les trois groupes méthyle ont les positions **1**, **2**, **4** la biréfringence spécifique ($b_s = 31,8$) est supérieure à celle du toluène; au contraire, dans le mésitylène où les trois groupes occupent les positions très symétriques **1**, **3**, **5**, la biréfringence ($b_s = 25,8$) se confond pratiquement avec celle du benzène.

CH^3
H CH^3
H H
CH^3

Pseudocumène.

CH^3
H H
CH^3 CH^3
H

Mésitylène.

De même, lorsqu'il existe dans une molécule plusieurs noyaux benzéniques, chacun d'eux, dans notre hypothèse, est soumis à un couple, et ces couples peuvent ajouter ou compenser leurs effets, car ces noyaux ne sont plus ici directement soudés comme dans le naphtalène et l'an-

thracène, et l'on peut admettre qu'ils ne sont pas tous deux orientés de la même façon. C'est ainsi que s'expliquent les faits suivants : Le diphényléthylène $(C^6H^5)^2 = C = CH^2$ a une biréfringence spécifique $b_s = 46,5$, supérieure, mais pas de beaucoup, à celle du cinnamène $C^6H^5 — CH = CH^2$ ($b_s = 40$). Dans le benzoate de benzyle $C^6H^5 — CO^2 — CH^2 — C^6H^5$, où il y a aussi deux noyaux, mais plus éloignés l'un de l'autre, la biréfringence spécifique n'est plus que de 34,3; elle est même devenue inférieure à celle du benzoate de méthyle $C^6H^5 — CO^2 — CH^3$ ($b_s = 37$), où un atome d'hydrogène remplace l'un des groupes phényle. La benzophénone $C^6H^5CO — C^6H^5$ ($b_s = 51$) est un peu plus active que l'acétophénone $C^6H^5 — CO — CH^3$ ($b_s = 47,5$), un peu moins que l'aldéhyde benzylique $C^6H^5 — COH$ ($b_s = 56,6$) (1).

C'est encore la même interprétation qui convient au cas plus simple où l'on a plusieurs noyaux benzéniques liés directement au même atome de carbone : le toluène, le diphénylméthane et le triphénylméthane s'obtiennent en substituant successivement 1, 2, 3 de ces noyaux dans une même molécule de méthane. Nous n'avons pas fait figurer dans les Tableaux les résultats des mesures se rapportant à ces corps, parce que le dernier d'entre eux a un point de fusion trop élevé pour que nous ayons pu l'étudier jusqu'ici à l'état pur et fondu. Cependant nous avons étudié, ce qu'on pouvait faire sans modifier en aucune façon la technique, des solutions de ces trois corps dans un même solvant (le chloroforme). Dans ces conditions, le calcul de la biréfringence spécifique présente, comme nous le montrerons à propos de l'étude des solutions, quelque incertitude. C'est donc avec quelques réserves que nous donnerons les valeurs de b_s pour les

(1) Cette dernière valeur est douteuse, ce corps renfermant toujours en quantité notable de l'acide benzoïque produit par oxydation.

trois corps, respectivement égales à 28, 19 et 29. Mais ces valeurs suffisent en tous cas à montrer qu'ici encore il n'y a pas d'additivité et que, dans le diphénylméthane, les deux noyaux benzéniques ont des effets qui se contrarient nettement.

Influence de la modification des noyaux. — Considérons maintenant des corps intermédiaires entre les corps aromatiques et ceux de la série grasse, et d'abord ceux que l'on obtient en modifiant systématiquement un noyau aromatique par suppression de doubles liaisons. Nous avons déjà signalé autrefois que les dérivés cycliques non aromatiques, comme le cyclohexane, ne nous ont pas donné

H^2
H^2 H^2
H^2 H^2
H^2

Cyclohexane.

de biréfringence magnétique. Il était intéressant de chercher quel était l'effet d'une hydrogénation moins complète. Grâce à l'obligeance de M. Darzens, nous avons pu étudier le cyclohexène qui a conservé une des doubles liaisons

H
H^2 H
H^2 H^2
H^2

Cyclohexène.

qui figurent dans le schéma de Kékulé. M. Darzens avait préparé ce corps par déshydratation catalytique du cyclohexanol (1). Il ne nous a donné qu'une biréfringence extrê-

(1) Nous avons trouvé pour ce corps, à 16°,4, les indices suivants : $n_C = 1,4462_3$; $n_D = 1,4490_2$; $n_F = 1,4559_6$.

mement faible (+ 2′ env.) dans un tube où la nitrobenzine donnait 288′. On voit que la présence simultanée des trois doubles liaisons joue un rôle essentiel. Le schéma de Kékulé, malgré ses défauts, que nous ne contesterons pas, se montre donc utile ici comme il l'a déjà été en chimie.

D'autres exemples d'hydrogénation partielle ont été déjà cités dans les Tableaux. Le tétrahydrure de quinoléine ($b_s = 34$) est beaucoup moins actif que la quinoléine ($b_s = 76$), l'hydrindène ($b_s = 29$) beaucoup moins que l'indène ($b_s = 44$); mais dans ces deux cas, un des noyaux benzéniques restait inaltéré, et la biréfringence, quoique affaiblie, persistait nettement. Un autre exemple, où l'on obtient, par hydrogénation et suppression des doubles liaisons, un corps inactif est donné par la pipéridine, qui est à la pyridine ($b_s = 27$) ce que le cyclohexane est à la benzine. Un échantillon mis à notre disposition par M. Pascal ne nous a pas présenté de biréfringence sensible. D'autres corps, auxquels on attribue également des formules cycliques sans doubles liaisons, se sont eux aussi montrés inactifs dans le champ de notre électro-aimant. Ce sont l'eucalyptol et la paraldéhyde auxquels on attribue les formules suivantes :

C^3H^7 ; H^2, H^2 ; O ; H^2, H^2 ; CH^3

Eucalyptol.

H, CH^3 ; C ; O O ; H, CH^3 C C H, CH^3 ; O

Paraldéhyde.

De même apparaît la différence profonde qui sépare les noyaux des composés terpéniques de ceux des composés aromatiques. On attribue à l'*α-pinène* et au *β-pinène*

les formules suivantes :

CH^3
H CH^3 H
H^2 C-CH^3 H^2
H

α-pinène.

CH^2
H CH^3 H^2
H^2 C-CH^3 H^2
H

β-pinène.

qui ne diffèrent que par la place d'une double liaison. Pour faire une étude complète sans être gêné par le pouvoir rotatoire naturel de ces liquides, il aurait fallu préparer des mélanges inactifs par compensation, d'une part des deux α-pinènes droit et gauche, d'autre part des deux β-pinènes. Or, si Darmois (1) et Vavon ont réussi récemment (grâce à l'étude de la dispersion rotatoire de ces substances) à retirer des essences de térébenthine des produits bien définis et cristallisables, on n'est pas encore en état de faire exactement les mélanges inactifs dont il s'agit; on ne possède pas encore le β-pinène droit. Mais nous avons étudié deux mélanges sans pouvoir rotatoire préparés à partir d'essences commerciales déjà rectifiées. M. Vavon a mis à notre disposition : 1° une essence de térébenthine allemande qui, après une nouvelle distillation, nous a donné (à 21°) un pouvoir rotatoire de $+ 45°,72$ dans un tube de 20^{cm} pour la lumière jaune du sodium; 2° une essence française qui donnait, dans les mêmes conditions, une rotation de $-74°,70$; 3° une essence d'origine américaine, pour laquelle la rotation était de $+ 13°,55$. Un mélange, en proportions convenables, des deux premières essences, dont la rotation au polarimètre était négligeable, nous a donné dans le champ de l'électro-aimant une biréfringence de $1'$, douteuse par conséquent. Il en a été de

(1) Darmois, *Thèse de Paris*, 1910, ou *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXII, 1911, p. 247 et 495.

même d'un mélange des deux dernières, dont la biréfringence, si elle existe, n'atteint pas 2′. Le nitrobenzène à 130° 13° donnait dans les mêmes conditions 276′. Ces mélanges renfermaient en proportions inégales les pinènes α droit et gauche et le pinène β gauche. Nous conclurons donc que ni les pinènes α, ni les pinènes β ne possèdent de biréfringence marquée. Il faudrait avoir le pinène β inactif par compensation, pour savoir s'il n'a pas une faible biréfringence comparable à celle du cyclohexène qui a lui aussi une double liaison dans la chaîne fermée.

Les deux pinènes α et β donnent le même hydrure. Nous avons étudié de même deux mélanges inactifs obtenus en partant de trois hydrures différents ; ni l'un ni l'autre ne nous ont donné de biréfringence mesurable.

Nous avons aussi étudié le *limonène* et son hydrure. Le limonène dont nous nous sommes servi (dipentène du terpinéol) bouillait à 176°, et ne présentait que des traces de pouvoir rotatoire lévogyre. Il renfermait donc en proportions égales les deux limonènes de rotations inverses auxquels on attribue la formule :

CH^3
H^2 H
H^2 H^2
H
C
CH^2 CH^3

Il nous a donné une faible biréfringence positive (+ 7′) dans un tube où la nitrobenzine donnait 280′. Son hydrure, mis également à notre disposition par M. Vavon, et qui est inactif au polarimètre, ne présente plus cette faible biréfringence magnétique et se comporte donc comme les hydrures de pinène. *Ces hydrures auxquels on attribue une formule cyclique sans double liaison sont inactifs au point de vue magnéto-optique.*

Corps de la série grasse. — Dans nos premières recherches, tous les corps de la série grasse que nous avions étudiés au point de vue de la biréfringence magnétique nous avaient donné un résultat négatif. Le plus souvent, il est vrai, les recherches avaient été faites seulement avec le petit électro-aimant (noyaux de 7^{cm} de diamètre) dont nous disposions alors. Mais le même résultat avait été obtenu en plaçant ensuite plusieurs de ces corps dans le champ du gros électro-aimant de Zurich. Le sulfure de carbone, corps à biréfringence négative, étant mis à part, la seule exception qui paraissait avoir été rencontrée et que nous avions signalée se rapportait à *l'acétylacétone*. Nous avions indiqué qu'un échantillon (légèrement coloré) présentait une faible biréfringence positive (rapport à la nitrobenzine 0,04). Cette unique exception se rapportait, il est vrai, à un corps dont les propriétés varient spontanément avec le temps, ce qu'on rapporte à des transformations tautomériques de la molécule (1). Pour cette raison, nous n'avons pas repris nos expériences sur l'acétylacétone, dont nous n'avons pas eu d'ailleurs d'échantillons présentant des garanties suffisantes de pureté; mais nous avons placé dans le champ de notre grand électro-aimant un assez grand nombre de corps de la série grasse, dont M. Pascal nous a procuré des échantillons purs. Pour un certain nombre d'entre eux, par exemple l'éther de pétrole, l'alcool éthylique, le décane, l'acide oléique, le cyanacétate d'éthyle, nous avons obtenu le même résultat négatif; mais quelques exceptions nouvelles se sont rencontrées : nous n'avons pas tardé à nous les expliquer. Les biréfringences, toujours faibles si on les compare à celles des corps aromatiques, se rencontrent dans des corps de la série grasse renfermant précisément

(1) *Cf.* A. PASCAL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XIX 1910, p. 55.

ces mêmes groupements que nous avons appelés *additifs* ou *soustracttifs*, et précisément ceux dont l'action spécifique s'était montrée la plus nette. L'hypothèse d'une orientation s'exerçant non seulement sur les noyaux benzéniques, mais aussi, comme nous l'avons indiqué déjà, sur d'autres groupements, rendait compte aussitôt de ces faits. Les couples qui s'exercent sur ces groupes doivent tendre à orienter aussi les molécules de la série grasse qui les contiennent. La suite des expériences a montré alors que, sans exception, ces prévisions se trouvaient justifiées. De plus, ce qui n'était pas évident *a priori*, les groupements *additifs* introduits dans les corps gras ont donné des corps à biréfringence positive, tandis que l'inverse a lieu pour les groupements *soustractifs*. Le Tableau VI représente l'ensemble de nos résultats sur les corps de cette série qui se sont montrés sensibles à l'épreuve magnéto-optique. Ce Tableau est disposé comme les précédents, sauf que nous avons ajouté une colonne renfermant les angles β mesurés qui ont servi à calculer les biréfringences. Ces valeurs de β, exprimées en minutes, ne sont pas directement comparables entre elles : elles ont été obtenues en effet avec des tubes de longueurs inégales. Si nous les avons fait figurer dans le Tableau, c'est que souvent ces angles mesurés ont été très petits : dans ces cas, les valeurs calculées pour b et b_s ont nécessairement une précision médiocre sur laquelle l'examen des valeurs de β renseignera aussitôt.

TABLEAU VI. — *Biréfringences magnétiques de composés de la série grasse.*

		t.	β.	b.	d.	b_s.
(1)	Nitrométhane (P)........ CH^3NO^2.	18,4	+ 9,6	+ 3,6	1,02	+ 3,5
(2)	Tétranitrométhane (P).... $C(NO^2)^4$.	14,2	+ 2,9	+ 1,0	1,65	+ 0,6
(3)	Chloropicrine (P)........ CCl^3NO^2.	»	+ 9,3	+ 3,4	1,65	+ 2,1
(4)	Acétone (du bisulfite).... CH^3COCH^3.	20,2	+ 4,5	+ 1,6	0,80	+ 2,0
(5)	Acétylacétone (K)........ $CH^3—CO—CH^2—CO—CH^3$.	16,3	+13	+ 4,2	0,98	+ 4,3
(6)	Isoprène (D)............. $CH^2=(C—CH^3)—CH=CH^2$.	»	+ 3,6	+ 2,7	0,68	+ 4,0
(7)	Chloroforme.............. $CHCl^3$.	17,2	— 7,8	— 2,8	1,49	— 1,9
(8)	Tétrachlorre de carbone (P). CCl^4			Insensible.		
(9)	Chlorure d'éthylidène (P). $CH^3 — CHCl^2$.	14	— 5	— 1,8	1,18	— 1,5
(10)	Dichlorure d'éthylène..... $CH^2Cl — CH^2Cl$.	14	— 5,9	— 2,1	1,25	— 1,7
(11)	Tétrachlorre d'acétylène (P) $CHCl^2 — CHCl^2$.	16	— 3,5	— 1,3	1,59	— 0,8

Les Notes suivantes se rapportent aux corps désignés par les mêmes numéros dans le Tableau VI.

(1) Indices de réfraction à 18°,8 : $n_C = 1,37997$; $n_D = 1,38242$; $n_F = 1,38889$.

(3) Dichroïsme positif (vibrations parallèles au champ plus absorbées).

(5) Dichroïsme de + 3′.

(9) (10) Redistillés avant les mesures.

(11) Redistillé. Indices à 18°,5 : $n_C = 1,49209$; $n_D = 1,49490$; $n_F = 1,50188$.

(12) Redistillé. Dichroïsme de + 4′.

(13) Redistillé.

(14) Traces de dichroïsme négatif.

(15) Décoloré par le mercure, puis distillé. Indices à 14°,8 : $n_C = 1,52928$; $n_D = 1,53464$; $n_F = 1,54750$.

(16) Décoloré par le mercure.

(18) Dichroïsme de + 3′.

TABLEAU VI. — *Biréfringences magnétiques de composés de la série grasse* (suite).

		t,	β.	b.	d.	b_s.
(12)	Bromoforme............. $CHBr^3$.	14,6	−19	− 6,8	2,9	− 2,3
(13)	Dibromure d'éthylène..... $CH^2Br - CH^2Br$.	16,4	−19,6	− 7,1	2,18	− 3,2
(14)	Tribromacétate d'éthyle (P) $CBr^3 - CO^2C^2H^5$.	16	− 6	− 2,2	2,24	− 1,0
(15)	Iodure de méthyle........ CH^3I.	14	− 8	− 2,9	2,20	− 1,3
(16)	Diiodure de méthylène.... CH^2I^2.	16	−34	−12,3	3,34	− 3,7
(17)	Sulfure de carbone....... CS^2.	15,5	−74	−19,6	1,26	−15,6
(18)	Isosulfocyanate d'éthyle (P) $S = C = N - C^2H^5$.	14,6	−23,7	− 8,4	1,01	− 8,3

Lors des expériences qui nous ont donné les résultats rapportés dans ce Tableau, nous avons pris une précaution qui est indispensable lorsqu'on constate ainsi des biréfringences qui ne sont que de quelques minutes. Nous avons pris soin de vérifier qu'elles n'étaient pas dues à ces poussières cristallines que renferment assez souvent les liquides réputés purs et qui leur donnent fréquemment les propriétés des liqueurs mixtes. Lorsque la biréfringence magnétique d'un liquide est due à des poussières accidentelles, cette biréfringence change en général avec le temps à mesure que les poussières se déposent; de plus, une filtration ou une distillation, précédant immédiatement l'expérience magnéto-optique, permet aussi d'en reconnaître la présence. Enfin les biréfringences des liqueurs mixtes, en général, n'obéissent pas instantanément aux variations du champ magnétique et laissent souvent, quand on le supprime, un résidu dont la dispa-

rition est lente. Dans quelques cas, qui sont signalés dans le Tableau, nous avons rencontré à côté de la biréfringence un peu de dichroïsme magnétique (¹); dans ces cas, il pouvait probablement persister dans le liquide quelques poussières en suspension, mais nous ne pensons pas que les résultats aient été sensiblement modifiés par leur présence.

Comme on le voit dans le Tableau qui précède, les corps de la série grasse étudiés renferment, soit les groupements additifs $—NO^2$, $—C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown CH^3\end{smallmatrix}$ et alors la biréfringence est positive, soit les atomes soustractifs Cl, — Br, — I, soit enfin du soufre, et, dans ces cas, la bérifringence est négative. Les corps contenant du soufre mis à part, on constate que les biréfringences sont faibles, les plus élevées étant environ 25 fois moindres que celle du nitrobenzène. Cependant, les remarques relatives à la présence de plusieurs groupements paraissent encore valables ici, comme dans le cas des corps aromatiques : les effets de plusieurs substitutions ne s'ajoutent pas. Ainsi le tétranitrométhane possède une biréfringence plus petite que celle du nitrométhane; de même la biréfringence du tétrachlorure de carbone est insensible à nos moyens d'investigation, tandis que celle des autres dérivés chlorés, du chloroforme notamment, n'est pas douteuse.

Ce dernier corps mérite une mention spéciale. Il est nécessaire pour mesurer sa biréfringence négative d'employer un produit purifié avec soin. Nous avions déjà eu l'occasion de signaler antérieurement que le chloroforme du commerce donne une biréfringence positive

(¹) Rappelons que, lorsqu'un liquide a une faible biréfringence, on reconnaît l'existence du dichroïsme magnétique en enlevant le quart d'onde et en faisant les lectures des azimuts d'égalité de l'analyseur à pénombres avec ou sans courant magnétisant. C'est par ce procédé aussi qu'on s'assure, en faisant les lectures pour les deux sens du courant, que le faisceau lumineux dans le tube est bien normal au champ et qu'il n'y a pas de pouvoir rotatoire magnétique.



certainement due à des poussières en suspension parce qu'elle disparaît quand on distille le liquide ou qu'on le filtre sur papier. Les nombres qui figurent dans le Tableau se rapportent à du chloroforme du chloral, et la biréfringence mesurée, non accompagnée de dichroïsme, restait la même quand on distillait le liquide immédiatement avant de le placer dans le tube à expériences (1).

Nous n'avons étudié jusqu'ici, en dehors du sulfure de carbone, qu'un seul composé sulfuré à chaîne ouverte, l'isosulfocyanate d'éthyle. Sa biréfringence magnétique, moitié environ de celle du sulfure de carbone, négative comme celle de ce dernier corps, est assez grande pour qu'on puisse supposer que d'autres corps contenant du soufre donneront des résultats intéressants.

Biréfringence magnétique de l'acide azotique (2). — Il y a un corps de la Chimie minérale, NO^3H, que nous aurions pu placer dans le Tableau précédent à côté des dérivés nitrés. La raison pour laquelle nous avons recherché si ce corps présentait la biréfringence magnétique est évidente. Il était naturel de se demander si les atomes et les groupements très actifs donneraient encore la biréfringence magnétique à des liquides dépourvus de carbone. Le groupement additif NO^2 étant celui dont l'action spécifique est la plus nette, on était amené à étudier les propriétés magnéto-optiques de l'hypoazotide lui-même ou de l'acide azotique O^3H.

On sait déjà que NO^2 à l'état gazeux possède des propriétés magnéto-optiques remarquables (3), mais cette

(1) Cette biréfringence négative ne pouvait pas du tout être mesurée ni même constatée avec le petit électro-aimant qui servait à nos premières recherches : en partant de l'angle mesuré actuellement (8′), on trouve que celui qu'on aurait dû constater était inférieur à 1′.

(2) *Comptes rendus*, t. CLIV, avril 1912, p. 930.

(3) RIGHI, *Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 216; *Id.*, t. CXXVIII, 1899, p. 45; *Acad. de Bologne*, mai 1899. — COTTON, *Le phénomène de Zeeman*, p. 99-100. — DUFOUR, *Le Radium*, t. V, 1908, p. 86.



vapeur produit de très nombreuses raies d'absorption, dont beaucoup sont modifiées par le champ magnétique, ce qui complique l'interprétation de ses propriétés magnéto-optiques. Le polymère N^2O^4 est incolore, comme on sait, mais ne peut être étudié qu'à basse température. Pour ces raisons, nous avons étudié l'acide azotique. L'acide pur et fumant du commerce, placé dans un tube où la nitrobenzine donne une biréfringence de 281′, montre dans les mêmes conditions une biréfringence positive voisine de 7′. Cet acide est légèrement coloré en jaune par des vapeurs nitreuses, mais si on le décolore en faisant passer dans le liquide un courant de gaz carbonique, on retrouve la même biréfringence. D'autre part, M. Mauguin a eu l'obligeance de nous donner un autre échantillon d'acide purifié qu'il avait préparé en distillant dans le vide, en présence d'acide sulfurique, l'acide du commerce. Le liquide obtenu avait une densité de 1,49. Il nous a encore donné la même biréfringence à une fraction de minute près. La faible biréfringence observée n'est donc pas due aux vapeurs nitreuses, et la seule impureté étant de l'eau, corps inactif (1), il faut l'attribuer à NO^3H lui-même qui doit avoir une biréfringence spécifique b_s voisine de 1,6.

Conclusion. — Ici encore, on le voit, nos prévisions fondées sur l'action propre des groupements additifs ou soustractifs se sont trouvées vérifiées. Sans doute, les biréfringences constatées dans ces corps non aromatiques sont faibles. Leur existence ne nous en paraît pas moins établie avec certitude. Il faut remarquer que ce sont des angles aussi petits que nous mesurions au début de nos recherches, alors que nous ne disposions que d'un petit électro-aimant, pour les liquides aromatiques dont la biréfringence est aujourd'hui connue à moins de 2 pour 100 près.

---

(1) On indique 1,52 pour la densité de l'acide pur. Le liquide étudié contenait environ $\frac{1}{10}$ de son volume d'eau.

Il n'y a pas de doute que si l'on pouvait poursuivre ces recherches avec un électro-aimant plus puissant encore, le nombre de corps actifs au point de vue où nous nous plaçons augmenterait singulièrement. Si l'on y réfléchit, on se rend compte que le cas d'une molécule qui serait entièrement isotrope doit être extrêmement rare, si même il peut exister. On pourrait à la rigueur supposer que certains atomes « zérovalents » peuvent être isotropes, mais pour une molécule formée de plusieurs atomes, ou même pour des atomes qui possèdent une ou plusieurs valences, il paraît difficile de construire une image représentative où toutes les directions seraient pareilles. L'anisotropie doit être le cas général; les différences que nous avions constatées à ce point de vue entre les diverses classes de composés subsistent et gardent leur netteté, mais doivent être seulement d'ordre quantitatif. De même que tous les liquides isolants présentent le phénomène électro-optique de Kerr, de même il est probable que tous les liquides, sauf peut-être de rares exceptions, présenteraient la biréfringence magnétique si l'on pouvait disposer dans un espace notable d'un champ suffisant.

Nos recherches sur la biréfringence magnétique des solutions, qui feront l'objet d'un prochain Mémoire, conduisent à la même conclusion pratique et montrent que le champ de ces recherches s'accroîtrait encore si l'on pouvait disposer d'un électro-aimant notablement plus gros. Dans des expériences de cette nature, les dimensions de l'instrument interviennent directement : même si l'on ne pouvait pas faire croître beaucoup les valeurs réalisées pour le champ, il y aurait toujours dans le cas actuel un avantage à augmenter les dimensions. Non seulement on pourrait faire croître (dans une certaine mesure) la longueur de la colonne liquide soumise à l'expérience, mais, sans même la modifier, on pourrait utiliser alors ces champs voisins de 50 000 gauss qu'on peut réaliser avec

les instruments actuels, mais qu'on obtient dans des entrefers si petits que pratiquement on ne s'en sert presque jamais. Sans même s'écarter de la construction actuelle des électro-aimants, mais simplement en augmentant les dimensions, on réaliserait déjà un gain très sérieux. Ce gain se retrouverait d'ailleurs dans des recherches de nature toute différente.

Si nous insistons sur ce vœu, c'est que les recherches sur la biréfringence magnétique des liquides, surtout quand on les rapproche des recherches analogues sur la biréfringence électrique, peuvent donner sur la structure des molécules et des atomes des renseignements que l'on ne pourrait pas, semble-t-il, se procurer autrement. Le seul procédé qui actuellement nous renseigne sur les molécules présentes dans les liquides, —procédé qui est également fondé sur l'emploi de la lumière polarisée, — consiste dans la recherche du pouvoir rotatoire. La présence de cette propriété décèle l'absence dans la molécule de certains éléments de symétrie. Les biréfringences magnétique et électrique donnent des indications différentes : elles révèlent l'existence et l'importance de droites privilégiées, elles renseignent, en d'autres termes, sur *l'anisotropie* moléculaire.

Les résultats rapportés dans ce Mémoire, particulièrement ceux qui ont trait au rôle des atomes substitués, montrent qu'on peut aussi espérer avoir des renseignements sur les atomes eux-mêmes. Si dans une molécule on introduit à la même place des atomes variés, ces atomes paraissent transporter avec eux des propriétés spécifiques, qu'on retrouve quand on fait ces substitutions dans une molécule analogue. Des recherches plus étendues pourront donc renseigner dans une certaine mesure sur l'anisotropie de ces atomes, dont nous connaissons la masse, mais dont la structure nous échappe encore presque complètement. L'étude systématique des déri-

vés polysubstitués promet, d'autre part, de fournir des renseignements sur les orientations relatives de divers atomes identiques introduits dans une même molécule.

PRÉPARATION CATALYTIQUE DES CÉTONES;

PAR M. J.-B. SENDERENS.

INTRODUCTION.

Le domaine des cétones saturées s'est considérablement agrandi dans ces dernières années par la découverte de nouvelles méthodes de préparation de ces composés.

Il nous suffira de citer: la déshydrogénation catalytique des alcools secondaires par MM. P. Sabatier et J.-B. Senderens (1); l'action des nitriles sur les composés organo-magnésiens (Blaise) (2); celle du perchlorure de fer sur les chlorures acides (Hamonet) (3); la synthèse des cétones saturées par réduction catalytique des cétones non saturées, au moyen du procédé Sabatier-Senderens (Darzens) (4); enfin, la méthode si féconde de l'alcoylation des cétones, instituée par M. Haller pour les cétones cycliques (5) et qu'ensuite, avec la collaboration de M. Bauer, cet éminent chimiste appliqua aux cétones grasses comme aux cétones aromatiques, ce qui montre toute la

(1) P. SABATIER et J.-B. SENDERENS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, mars et avril 1905.

(2) BLAISE, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 1217.

(3) HAMONET, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. L, p. 355.

(4) DARZENS, *Comptes rendus*, t. CXL, p. 152.

(5) A. HALLER, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1139; t. CXL, p. 127 et 1625.

généralité de cette nouvelle et remarquable préparation des cétones [1].

Ces divers procédés sont venus s'ajouter à d'autres déjà connus, parmi lesquels le plus ancien, et jusqu'ici resté classique, consiste, comme on sait, à préparer les cétones par la distillation sèche des sels alcalino-terreux des acides organiques. Cette distillation, qui se fait à une température élevée, fournit une cétone toujours accompagnée de produits pyrogénés dont la proportion augmente avec le poids moléculaire de l'acide organique qui entre dans la composition du sel alcalino-terreux employé. On en verra de fréquents exemples dans l'étude détaillée des cétones, qui sera faite aux Chapitres IV et V. Si, malgré ces graves imperfections, le procédé s'était maintenu, c'est parce que, dans beaucoup de cas, on n'en avait pas de meilleur. Encore faut-il ajouter que son application, dans certaines séries de cétones, se bornait à la préparation du premier terme. C'est ainsi que pour les cétones se rattachant aux acides toluiques, la distillation sèche du mélange de métatoluate et d'acétate de calcium avait fourni, avec de très mauvais rendements il est vrai, la métacrésyméthylcétone, et l'on ne voit pas qu'il en ait été préparé d'autres. De même, pour les cétones mixtes dérivant de l'acide phénylpropionique ou hydrocinnamique, on s'était borné à la distillation de l'hydrocinnamate et de l'acétate de calcium, qui avait fourni la benzylacétone dont les homologues restaient inconnus.

Dans le procédé qui va être exposé, au lieu du sel de baryum ou de calcium, on emploie l'acide organique libre. La base alcalino-terreuse est remplacée par le catalyseur, lequel est généralement un oxyde qui formera, avec l'acide organique, des combinaisons salines instables dont

---

[1] A. Haller et Ed. Bauer, *Comptes rendus*, t. CXLVII, p. 824; t. CXLVIII, p. 70; t. CL, p. 582 et 661.

la destruction, comme celle des sels alcalino-terreux. fournira les cétones. Au premier abord, la modification paraît assez légère, mais les résultats sont tout différents. Le catalyseur, en effet, abaisse considérablement la température de la réaction, de telle sorte qu'au lieu de produits complexes, difficiles à séparer et d'où la cétone cherchée ne s'extrait le plus souvent qu'imparfaitement purifiée, on obtient, du premier coup, par catalyse, un produit brut où déjà la cétone est à peu près pure, qu'il est facile, par conséquent, d'amener à l'état de pureté absolue et avec des rendements très voisins de ceux qu'indique la théorie.

A l'époque où je commençais à publier mes recherches (1908), on pouvait citer trois essais de catalyse des acides pour obtenir des cétones : 1° les expériences de Hanz Jahn [1], en 1880, avec la poudre de zinc sur laquelle il faisait passer, au-dessus de 300°, des vapeurs d'acide acétique et d'acide butyrique. Avec le premier acide, il avait obtenu de la propanone accompagnée d'hydrogène, de propylène et d'oxyde de carbone. Avec le second, un mélange de butyrone, de diméthylbutyrone, et des mêmes produits gazeux; 2° en 1895, la préparation de la propanone par Squibb [2], qui dirigeait, au voisinage de 600°, des vapeurs d'acide acétique dans un tube renfermant de la pierre ponce mêlée de carbonate de baryum; 3° enfin, en 1905, nous avions, avec M. Sabatier [3], préparé cette même propanone par le passage des vapeurs d'acide acétique sur le cuivre divisé, chauffé vers 400°.

Dans le cours de ce travail, il sera parlé de ces diverses expériences qui, toutes, sauf les essais peu encourageants

---

(1) Hans Jahn, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2107; *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 328.

(2) Squibb, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1895, p. 187; *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XIV, 1895, p. 873.

(3) Sabatier et Senderens, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. IV, mars et avril 1905.

tentés sur les acides propionique et butyrique avec le cuivre et la poudre de zinc, se bornaient à la transformation de l'acide acétique en propanone, avec des rendements plus ou moins avantageux.

C'est également sur la catalyse de l'acide acétique qu'en 1908, l'année même de mes premières publications, Ipatiew fit connaître les résultats obtenus avec le zinc, le fer, l'alumine, la soude, l'oxyde de zinc, les carbonates de zinc, de cérium, de strontium et de baryum, qui lui avaient donné en propanone des rendements allant jusqu'aux 75 pour 100 de la théorie, au lieu des 80 à 90 pour 100 annoncés par Squibb (1).

On sera peut-être surpris de voir que ces divers travaux n'aient abouti qu'à la préparation de la propanone. La raison en est pourtant bien simple : c'est que les catalyseurs employés étaient incapables de produire convenablement les autres cétones, en sorte qu'au lieu de guider les chimistes vers une méthode générale de préparation catalytique des cétones, les expériences déjà faites étaient plutôt de nature à les en détourner. Cette méthode était donc tout entière à trouver lorsque, après beaucoup de tentatives infructueuses, je fus assez heureux pour mettre la main sur la thorine, la zircone et les oxydes d'uranium, qui me permirent de l'instituer, ainsi qu'on le verra dans le cours de ce travail qui sera divisé comme il suit :

Chapitre I. — Transformation catalytique des éthers-sels et des acides organiques en cétones.

Chapitre II. — Étude comparative des catalyseurs des acides organiques.

Chapitre III. — Catalyseurs généraux des acides organiques.

Chapitre IV. — Préparation catalytique des cétones grasses.

(1) Ipatiew, *Journ. Soc. phys.-chim., r.*, t. XL, 1908, p. 514-518.

CHAPITRE V. — Préparation catalytique des cétones aromatiques.

CHAPITRE VI. — Interprétation des résultats obtenus et conclusion.

CHAPITRE I.

Transformation catalytique des éthers-sels et des acides organiques en cétones.

Lorsqu'on prépare les cétones par la distillation sèche des sels alcalino-terreux des acides organiques, la propanone par exemple, en distillant l'acétate de calcium, la réaction s'exprime par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} CH^3-CO.O \\ CH^3-CO.O \end{matrix}\right\rangle Ca = CH^3-CO-CH^3+CO^3Ca.$$

Au lieu de l'acétate de calcium on pourrait prendre, comme il sera dit plus loin, de la chaux sur laquelle on fait passer, vers 460°, des vapeurs d'acide acétique, dans un tube de verre où la chaux se trouve étalée.

Si l'on remplace la chaux par l'alumine précipitée et séchée, la réaction se fait à une température beaucoup plus basse, vers 300°, et l'on obtient un très bon rendement en propanone.

Mais si, sur cette même alumine, on dirige les vapeurs des homologues de l'acide acétique, on constate que la formation des cétones correspondantes devient de plus en plus difficile à mesure que le poids moléculaire de l'acide augmente, de telle sorte que déjà, avec l'acide butyrique, on n'obtient qu'une faible proportion de butyrone.

On arrive à de meilleurs résultats en substituant aux acides leurs éthers-sels. C'est ainsi que le butyrate et le propionate d'éthyle passant à l'état de vapeurs sur l'alumine donnent, en cétones, des rendements peu différents de ceux que fournit l'acétate d'éthyle.

Avec ce dernier, on constate, vers 360°, un dégagement par minute de 45^{cm^3} de gaz ayant la composition suivante :

	Pour 100.
CO^2	32,6
C^2H^4	65,5
Résidu	1,9

Le liquide recueilli était de la propanone mêlée à une faible proportion d'acétate d'éthyle non décomposé.

L'analyse du gaz montre que le volume de l'éthylène est double de celui du gaz carbonique, ce qui correspond exactement à une décomposition de l'acétate d'éthyle s'accomplissant d'après l'équation

$$\begin{matrix} CH^3 - CO.O\,C^2H^5 \\ CH^3 - CO.O\,C^2H^5 \end{matrix} = CH^3 - CO - CH^3 + 2C^2H^4 + CO^2 + H^2O.$$

Cette décomposition est due à l'influence de l'alumine, car les vapeurs d'acétate d'éthyle passant seules dans un tube de verre vide ne donnent pas, même à 430°, le moindre dégagement gazeux (1).

L'alumine agit de la même manière sur le propionate et le butyrate d'éthyle ; le gaz dégagé ne renferme guère que de l'éthylène et de l'anhydride carbonique, toujours dans le rapport de 2^{vol} du premier pour 1^{vol} du second, comme le montre le Tableau suivant :

	CO^2 pour 100.	C^2H^4 pour 100.	Résidu pour 100.
Acétate d'éthyle	32,6	65,5	1,9
Propioniate d'éthyle	32,5	65,3	2,2
Butyrate d'éthyle	32	65,5	2,5

Les liquides recueillis étaient constitués par la cétone avec une certaine quantité d'éther-sel qui avait échappé

(1) J.-B. Senderens, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. LI, 1908, p. 826.

à la réaction, laquelle peut donc se traduire par l'équation généralisée

$$2RCO.OC^2H^5 = RCOR + 2C^2H^4 + CO^2 + H^2O.$$

Aux températures de 380° à 420°, on a, en cétones, des rendements très convenables ([1]).

D'après ces faits, l'alumine précipitée serait un catalyseur qui décompose les éthers-sels avec production de la cétone symétrique correspondant à l'acide de l'éther employé.

Si l'on change le catalyseur, les résultats ne sont plus les mêmes. C'est ainsi qu'avec le sulfate d'alumine ([2]) l'acétate d'éthyle fournit par minute à 360° un dégagement de 10^{cm^3} de gaz au lieu de 45^{cm^3} que donnait l'alumine. A 400°, la vitesse du gaz est de 28^{cm^3}, et il a comme composition

	Pour 100.
CO^2	7
C^2H^4	91
Résidu	1,8

A 445°, le gaz se dégage avec une vitesse de 60^{cm^3} à la minute et renferme pour 100 :

CO^2	14,2
C^2H^4	83,6
Résidu	2,2

Ces résultats indiquent clairement que, tandis que l'alumine avait le même pouvoir catalyseur vis-à-vis de chacun des deux constituants de l'éther-sel, le sulfate d'alumine, au contraire, a sur l'acide une action beaucoup plus faible que sur l'alcool, de sorte que c'est ce dernier qui se trouve principalement atteint.

([1]) J.-B. Senderens, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 1909, p. 481.

([2]) J.-B. Senderens, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. III, 1908, p. 827.

Avec la thorine, l'acide de l'éther-sel est décomposé comme avec l'alumine et la proportion de CO^2 est même plus grande, mais l'éthylène ne forme qu'une partie du gaz restant dont la composition est assez complexe. C'est ainsi que le gaz fourni par l'acétate d'éthyle se dégage, à 390°, avec une vitesse de 30^{cm^3} à la minute et a comme composition (1) :

	Pour 100.
CO^2	37,7
C^2H^4	32,5
CO	10,5
H^2	19,3

Le volume de l'éthylène est à peu près égal à celui du gaz carbonique au lieu d'être le double comme avec l'alumine

Le butyrate d'éthyle, à 390°, donne par minute 21^{cm^3} de gaz ayant comme composition :

	Pour 100.
CO^2	33,8
C^2H^4	30,8
CO	11,7
H^2	23,7

Ici encore, le volume du carbure éthylénique est à peu près égal à celui du gaz carbonique, et il reste, comme dans le cas précédent, à peu près $\frac{1}{3}$ de gaz étrangers, hydrogène et oxyde de carbone.

Comme dans ces expériences publiées en 1909 (2), j'avais employé une thorine qui, par un long usage, s'était charbonnée, et que ce charbon très divisé est un réducteur

(1) J.-B. Senderens, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 1909, p. 480. Avec l'hydrogène, dans cette analyse, et dans la suivante, il y a une très petite proportion de méthane, comme on le verra dans le Tableau donné plus loin (température de 420°) où l'analyse est complète.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, p. 484.

énergique qui aurait pu fournir une partie de CO des analyses précédentes, j'ai repris, à l'occasion du présent Mémoire, les mêmes expériences avec de la thorine fraîche. Celle-ci s'est montrée plus active, car, avec l'acétate d'éthyle en excès, la vitesse par minute du dégagement gazeux a été la suivante :

Températures.	Vitesse du gaz.
°	cm^3
340	20
360	33
395	60
420	85

La composition du gaz est donnée par le Tableau ci-dessous :

	Températures.		
	340°.	360°.	420°.
Gaz carbonique	47,5	44,9	33,3
Éthylène	34,2	33,6	33,3
Oxyde de carbone	3,7	3,7	3,4
Méthane	3,8	3,4	0,8
Hydrogène	10,8	14,4	29,2

Ces résultats s'expliquent facilement. A l'inverse de l'alumine qui, vis-à-vis des alcools, est un catalyseur simplement déshydratant, la thorine est un catalyseur mixte qui déshydrogène partiellement l'alcool en même temps qu'elle le déshydrate. Il a été dit, dans un Mémoire précédent [1], qu'avec l'éthanol, à la température de 340°, la thorine donnait 92 pour 100 d'éthylène provenant de la déshydratation de l'alcool; le résidu de 8 pour 100 produit par la déshydrogénation est composé principalement d'hydrogène avec un peu d'oxyde de carbone et de méthane.

Dans le gaz fourni par l'action de la thorine sur l'acétate

(1) J.-B. SENDERENS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, avril 1912.

d'éthyle, ce résidu est très supérieur à 8 pour 100, attendu que, pour 34 pour 100 d'éthylène, il s'élève à 18 pour 100 à 340° et à 33 pour 100 environ à 420°. C'est que d'abord les conditions ne sont plus les mêmes, puisque, au lieu d'agir sur l'éthanol, la thorine se trouve en présence de résidus éthyliques. De plus, l'acide acétique, comme il sera dit plus loin, n'est pas entièrement transformé en cétone et en anhydride carbonique; le gaz dégagé renferme de 95 à 98 pour 100 de CO^2, le reste étant surtout de l'hydrogène avec un peu d'oxyde de carbone, provenant de la destruction pyrogénée de l'acide, laquelle augmente avec la température.

Il résulte de ces expériences que les éthers-sels éprouvent des décompositions différentes selon le catalyseur employé.

Avec l'alumine, les deux constituants de l'éther, acide et alcool, sont à peu près également décomposés conformément à l'équation :

$$2RCO.OC^2H^5 = RCOR + 2C^2H^4 + CO^2 + H^2O.$$

Le sulfate d'alumine n'atteint guère que l'alcool et, si la température n'est pas trop élevée, laisse l'acide à peu près intact.

La thorine, au contraire, semble décomposer l'acide plus que l'alcool, mais la décomposition de ce dernier est assez complexe, de sorte que l'ensemble de la réaction est peu susceptible de se traduire par une équation.

Ces résultats ont été à peu près retrouvés par MM. Sabatier et Mailhe qui leur ont consacré quelques développements (1)

(1) SABATIER et MAILHE, *Comptes rendus*, t. CLII, 27 février 1911, p. 494 et 13 mars 1911, p. 669. C'est par inadvertance qu'il est dit dans cette dernière Note que je n'avais pas précisé la nature de la destruction complexe des éthers-sels par la thorine, car j'avais donné les deux premières analyses citées plus haut.



L'alumine précipitée fournirait donc un nouveau mode de préparation des cétones grasses symétriques par son action catalytique sur les éthers-sels résultant de la combinaison des acides gras avec l'éthanol. Les rendements étaient très convenables et j'aurais eu lieu d'en être satisfait si je n'avais pas trouvé mieux.

Malgré mes insuccès avec l'alumine, je ne désespérais pas de transformer en cétones les acides organiques employés seuls. Dans ce but, le sulfate, le silicate, le phosphate d'alumine, la silice, en un mot, les meilleurs catalyseurs des alcools furent employés, mais inutilement. J'hésitais à m'adresser à la thorine : inférieure à l'alumine pour produire les oléfines, elle avait donné avec l'acétate d'éthyle les produits gazeux très complexes qu'on a vus précédemment et un liquide d'une odeur très désagréable, sans aucun point fixe d'ébullition, et renfermant des produits condensés qui distillaient à haute température. Or, c'est cette même thorine qui se montra un agent catalyseur de tout premier ordre pour transformer les acides organiques en cétones. La proportion de CO^2 ne descendait pas au-dessous de 95,5 pour 100, s'élevant pour certains acides jusqu'à 98,5 pour 100 [1]. J'obtins de la sorte, outre la propanone, la propione, la butyrone, l'isobutyrone, avec des rendements qui correspondaient sensiblement à ceux indiqués par l'équation

$$\frac{\mathrm{RCO.OH}}{\mathrm{RCO.OH}} = \mathrm{RCOR} + \mathrm{CO^2} + \mathrm{H^2O}.$$

Plus tard, comme on le verra dans la suite de ce travail, j'arrivais aux mêmes résultats avec la zircone et les oxydes d'uranium [2].

---

(1) J.-B. SENDERENS, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, 5 avril 1909, p. 927.

(2) *Ibid.*, t. CXLIX, p. 214, et t. CL, p. 703.



Ces catalyseurs ne devaient pas se borner à la préparation des cétones grasses symétriques.

On sait que par la distillation sèche de deux sels de chaux à acides organiques différents on arrive, quoique avec des rendements peu avantageux, à préparer les cétones mixtes R CO R′.

De même, les catalyseurs précédents agissant sur le mélange de deux acides organiques donneront la cétone mixte ou dissymétrique

$$\frac{\text{R CO.OH}}{\text{R}'\text{CO.OH}} = \text{R CO R}' + \text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}.$$

Ainsi que pour la distillation des sels de chaux, il se produit avec les catalyseurs, en même temps que la cétone mixte, les deux cétones symétriques R CO R′ et R CO R′ mais avec cette différence qu'elles ne sont accompagnées que de quantités insignifiantes de produits pyrogénés, et que, par ailleurs, on peut arriver, comme nous le dirons, à supprimer à peu près totalement l'une de ces deux cétones.

Ce n'est pas seulement les cétones mixtes de la série grasse qui sont obtenues de la sorte; le procédé catalytique procure encore, et avec des rendements beaucoup plus avantageux, les cétones mixtes aromatiques dont la préparation était généralement si difficile, et souvent même impossible, par la distillation des sels alcalino-terreux à acides organiques.

La catalyse fournit donc un procédé très général de préparation des cétones à partir des acides organiques. Les résultats seraient-ils les mêmes en employant les anhydrides de ces acides? Outre que les acides anhydres sont d'un prix plus élevé, ils m'ont paru plus sensibles à la destruction pyrogénée, en sorte que leur emploi ne semble pas pratique. Aussi, à part quelques essais dont il sera

parlé dans le cours de ce travail, je me suis toujours servi des acides organiques et non de leurs anhydrides.

Ce qui a plus longtemps retenu mon attention dans cette transformation catalytique des acides organiques en cétones, c'est l'examen de la valeur comparative des catalyseurs. Mes premières recherches sur ce sujet avaient déjà paru [1] et j'étais en train de les poursuivre, lorsque M. Mailhe publia [2] un Mémoire intitulé *Action des métaux divisés sur les acides forméniques*, dans lequel, aprés avoir exposé la transformation des acides organiques en cétones par l'oxyde de zinc, sur laquelle il y aura lieu de revenir, il ajoutait : « Cette catalyse n'est pas spéciale à l'oxyde de zinc. J'ai trouvé, en effet, que l'oxyde de cadmium, l'hydrate de chrome et la plupart des oxydes métalliques réagissent de la même manière. A une température supérieure à 350°, ils dédoublent l'acide acétique et tous les acides forméniques en anhydride carbonique et acétone symétrique. Ces faits ont été constatés récemment par M. Senderens avec l'alumine et la thorine » [3].

M. Mailhe s'était assurément mépris sur le sens de mes Notes, car j'avais constaté tout le contraire. Dans ces Notes, en effet, j'avais assez longuement insisté, comme je l'ai fait ici, sur la différence que présentent la thorine et l'alumine en tant que catalyseurs des acides forméniques. Tandis que la thorine les convertit tous en cétones avec une facilité remarquable, l'alumine, au contraire, avec l'acide acétique, fournit aisément la propanone ; mais, avec l'acide propionique, l'opération marche moins bien et, avec l'acide butyrique, les rendements sont médiocres ; ils

---

(1) J.-B. Senderens, *Comptes rendus*, t. CXLVI, 9 juin 1908, p. 1211, et t. CXLVIII, 5 avril 1909, p. 927 ; *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 20 mai 1909, p. 451 et 480.

(2) A. Mailhe, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 5 juin 1909, p. 616.

(3) Mailhe, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 5 juin 1909, p. 619.

deviennent mauvais avec l'acide isobutyrique ([1]). C'est également ce qui se passe, comme je le remarquais dans un Mémoire qui suivit de près celui de M. Mailhe ([2]), avec les corps employés par ce chimiste, poudre de zinc, cadmium, oxydes de zinc, de cadmium, de chrome, etc., qui se comportent à peu près comme l'alumine vis-à-vis des acides forméniques. La substitution des anhydrides aux acides, loin d'améliorer la réaction, ne fait que la compliquer de produits pyrogénés qui laissent, dans le tube, un dépôt plus ou moins volumineux de charbon.

On s'exposerait donc à de graves mécomptes si, pour transformer les acides organiques en cétones, on s'adressait aux corps précités ou à *la plupart* des oxydes métalliques qui, d'après M. Mailhe, dédoubleraient l'acide acétique et tous les acides forméniques en anhydride carbonique et cétone symétrique. Plusieurs de ces oxydes pourront dédoubler de la sorte l'acide acétique et être inefficaces vis-à-vis de ses homologues supérieurs, contrairement à ce qui s'observe pour les alcools dont la catalyse est au moins aussi facile avec les représentants élevés qu'avec les premiers termes de la série. Voilà pourquoi, dans l'étude comparative des catalyseurs des acides qui va être exposée, je n'ai pu me borner à prendre comme terme de comparaison, pour apprécier leur activité, un seul acide, l'acide acétique par exemple, de même que l'éthanol m'avait servi pour comparer les catalyseurs des alcools.

Le dispositif employé dans ces expériences est le même que celui qui m'a servi pour la déshydratation catalytique des alcools. Le catalyseur est étalé, en couche mince, sur

---

([1]) J.-B. Senderens, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, 5 avril 1909, p. 928 ; *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 20 mai 1909, p. 480.

([2]) J.-B. Senderens, *Comptes rendus*, t. CXLIX, 19 juillet 1909, p. 213 ; *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 20 août 1909, p. 905.



toute la longueur d'un tube en verre d'Iéna, à l'une des extrémités duquel l'acide arrive par une conduite capillaire, tandis que l'autre extrémité se relie à un récipient qui communique avec une éprouvette à eau. Le tube est chauffé dans une grille à analyse recouverte de ses briquettes qui maintiennent la partie supérieure du tube à une température peu différente de celle de la partie inférieure qui est en contact avec le sable de la rigole et le long de laquelle est couché un thermomètre.

Comme dans cette étude comparative des catalyseurs il est souvent question de la vitesse du gaz dégagé et des rendements en cétones, je me suis attaché à opérer, autant que possible, dans les mêmes conditions. J'ai donc employé pour chaque acide le même tube capillaire, et la mesure des vitesses du gaz était faite en mettant l'acide toujours au même niveau dans le réservoir qui surmontait le tube capillaire. Quant au tube laboratoire en verre d'Iéna, il avait, dans toutes les expériences, sensiblement les mêmes dimensions.

Dans les analyses du gaz dégagé, ce qui intéresse surtout, c'est la proportion de gaz carbonique, puisqu'elle est corrélative de celle de la cétone formée, les autres gaz étant des produits de destruction. Pour avoir une idée de ces produits pyrogénés, j'ai poursuivi très souvent l'analyse avec les divers absorbants de gaz, SO^4H^2, Br^2, Cu^2Cl^2. Le résidu brûlait la plupart du temps avec la flamme de l'hydrogène, ce qui montrait que, s'il y avait des hydrocarbures mêlés à l'hydrogène, ils s'y trouvaient en bien petite quantité. Comme, d'ailleurs, la récherche de ces faibles doses d'hydrocarbures n'avait qu'un très médiocre intérêt, je me suis à peu près toujours contenté d'indiquer, pour ces résidus gazeux, la couleur de leur flamme.

CHAPITRE II.

Étude comparative des catalyseurs des acides organiques.

I. — Métaux.

Cuivre. — En dirigeant, sur du cuivre réduit, des vapeurs d'acide acétique, nous avions observé, avec M. Sabatier, qu'à partir de 260° il se produisait un dégagement gazeux qui devenait assez abondant de 390° à 410° (1). L'analyse de ce gaz indiquait pour 100^{vol} :

Anhydride carbonique..................	87,6
Méthane..................................	12,4

Dans le récipient refroidi, à travers lequel s'échappaient les gaz, nous avions condensé, à côté d'acide acétique non décomposé, une assez grande quantité de propanone.

Il s'était donc produit deux réactions : l'une qui donnait du méthane par le fait du dédoublement d'une molécule d'acide acétique, d'après l'équation

$$CH^3CO^2H = CH^4 + CO^2;$$

l'autre qui portait sur deux molécules d'acide et qui fournissait la propanone

$$2CH^3CO\,OH = CH^3 - CO - CH^3 + CO^2 + H^2O.$$

D'après l'analyse du gaz, il est facile de voir que cette seconde réaction est six fois plus importante que la première.

(1) P. Sabatier et J.-B. Senderens, *Ann. de Chim. et de Phys.*, avril 1905.

Il se produisait en même temps une perturbation accessoire marquée par un léger charbonnement du cuivre.

Cette perturbation augmente avec l'acide propionique et, plus encore, avec l'acide butyrique, car il se forme, dans les deux cas, un dépôt volumineux de charbon.

Avec l'acide propionique, l'analyse du gaz a donné :

Gaz carbonique	68
Oxyde de carbone	4,1
Méthane	10,5
Hydrogène	17,4

Avec l'acide butyrique, la proportion de CO^2 dans le gaz dégagé était seulement de 26,6 pour 100 avec 26 pour 100 d'oxyde de carbone, et la distillation du liquide recueilli indiquait qu'il ne pouvait contenir qu'une quantité insignifiante de butyrone.

Le cuivre, par conséquent, pourrait s'employer à la rigueur pour transformer catalytiquement l'acide acétique en propanone, mais il serait un catalyseur médiocre vis-à-vis de l'acide propionique et inefficace vis-à-vis de l'acide butyrique. C'est là un premier exemple de l'inégalité d'action d'un catalyseur sur les acides organiques d'une même série homologue.

Nickel. — Nous avons également, avec M. Sabatier, opposé le nickel réduit aux vapeurs d'acide acétique et constaté que son action, plus énergique que celle du cuivre réduit, tendait surtout à donner du méthane, en même temps qu'il se produisait une énorme quantité de charbon [1].

Zinc et cadmium. — L'action de ces deux métaux sur les acides organiques sera exposée à la suite de l'examen que nous allons faire de celle de leurs oxydes.

---

[1] Sabatier et Senderens, *loc. cit.*

II. — Oxyde de zinc.

Ainsi qu'il a été dit au début de ce travail, dans l'Introduction, la poudre de zinc, mélange du métal et de son oxyde, a été étudiée vers 1880, par Hans Jahn, au point de vue de son action sur les acides acétique et butyrique [1]. Jahn opérait de deux manières, soit en mêlant la poudre de zinc aux acides précédents portés à l'ébullition, soit en faisant passer sur cette poudre les vapeurs acides au-dessus de 300°. Cette seconde technique a été reproduit par M. Mailhe dans le Mémoire dont il a été question [2].

D'après Jahn, les produits liquides qui se formeraient en présence de la poudre de zinc, seraient, pour l'acide acétique, la propanone, et pour l'acide butyrique, un mélange de butyrone et de diméthylbutyrone.

Selon M. Mailhe, la poudre de zinc lui aurait permis de préparer toute une série de cétones grasses et « son action sur les différents acides forméniques conduirait à une méthode générale de préparation de cétones symétriques ». Au surplus, d'après le même auteur, le catalyseur serait l'oxyde de zinc, car la poudre de zinc, au contact des vapeurs acides, se transforme d'abord en sel et puis en oxyde de zinc, lequel catalyse ensuite l'acide organique en cétone et anhydride carbonique.

Ces résultats avaient lieu de me surprendre, car les expériences de Jahn m'avaient naturellement conduit à me servir de l'oxyde de zinc, pour catalyser les acides organiques, et j'avais constaté qu'à part l'acide acétique, il les catalysait fort mal ou même ne les catalysait pas, en sorte que je l'avais abandonné. Le Mémoire de M. Mailhe me

---

(1) Hans Jahn, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2107. L'acide formique avec lequel il avait également expérimenté fournissait un mélange gazeux d'hydrogène, de méthane et d'oxyde de carbone.

(2) Mailhe, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 5 juin 1909, p. 616.



porta à le reprendre. Ces nouvelles expériences ne firent que confirmer mes premiers résultats; l'oxyde de zinc, exception faite pour l'acide acétique, se montra un très mauvais catalyseur des acides organiques, incapable, dans la plupart des cas, de fournir des quantités appréciables de cétones. C'est ce que je publiai dans un Mémoire paru peu de temps après celui de M. Mailhe et auquel on voudra se reporter pour les détails qui manqueront ici (1).

Voici comment l'oxyde de zinc se comporta vis-à-vis des acides suivants :

Acide acétique. —Je n'insisterai pas sur sa décomposition dont les particularités les plus saillantes seront rappelées au Chapitre VI, lorsqu'on interprétera les réactions. Le rendement en propanone n'a pas dépassé les 60 pour 100 du liquide recueilli.

Acide propionique. — A 330°, le dégagement gazeux est très faible (2^{cm^3} par minute); le tube renfermant l'oxyde de zinc se recouvre, sur toute sa longueur, de gouttelettes de propionate de zinc fondu. A 370°, les gouttelettes diminuent et la vitesse du gaz augmente. A 400°, les gouttelettes ont disparu, mais le propionate de zinc, n'étant encore que partiellement décomposé à cette température, s'est condensé à la sortie et a bouché le tube à dégagement, ce qui a mis fin à l'opération.

En opérant à 420°-430°, le propionate a été totalement décomposé, et il n'y a pas eu d'obstruction dans le tube. Pendant les 8 heures qu'a duré l'expérience, l'oxyde de zinc a disparu à l'entrée du tube laboratoire sur une longueur de 18^{cm} en laissant une légère traînée de charbon.

Le liquide recueilli était partagé en deux couches :

(1) J.-B. Senderens, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 20 août 1909, p. 905.

une couche aqueuse très mince et, au-dessus, les produits cétoniques réservés pour la distillation.

Le gaz dégagé renfermait 97 pour 100 de CO^2, ce qui semblait indiquer une production exclusive de propione. La distillation du liquide a montré qu'il n'en est pas ainsi. Voici les fractions de liquide obtenues aux diverses températures de cette distillation qui n'a présenté aucun point fixe :

Températures.	Fractions recueillies.
	pour 100
80°-97°	25,5
97-110	30
110-140	44,5

La propione qui bout à 103° ne peut constituer qu'une portion assez restreinte du liquide distillé, très inférieure, comme on le verra, à la quantité de cette cétone que fournissent la zircone et la thorine.

Acide butyrique (1). — Le butyrate de zinc qui se forme résiste beaucoup plus que les sels précédents à l'action de la chaleur. A 410°, le dégagement gazeux est assez faible, 5^{cm^3} par minute, avec 78 pour 100 de CO^2. Le tube à oxyde de zinc est couvert de gouttelettes de butyrate, qui persistent encore, quoique faiblement, à 450°. A cette dernière température, le gaz se dégage avec une vitesse de 8^{cm^3} par minute et a comme composition :

	Pour 100.
Gaz carbonique	90
Carbures éthyléniques	2,5
Résidu inflammable	7,5 (flamme de H^2)

Après 5 heures d'expériences, l'oxyde de zinc à l'entrée du tube, avait disparu sur une longueur de 14^{cm}. Le

(1) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, p. 910.

liquide recueilli, après séparation de la couche inférieure, a donné à la distillation :

Températures.	Fractions recueillies.
	pour 100
90°-138°	18,2
138-150	59,1
150-160	22,7

La butyrone bout à 144° et l'on verra qu'avec la thorine les 99 pour 100 du liquide recueilli distillent à 140°-145°.

Ainsi, l'oxyde de zinc donne, avec les acides propionique et butyrique, de très médiocres résultats. On va voir qu'avec les acides isobutyrique et isovalérique ils sont franchement mauvais.

Acide isobutyrique. — Il se forme un isobutyrate de zinc très stable, se décomposant à peine à 420° et fournissant seulement 2^{cm^3} de gaz par minute à 450°. Cet isobutyrate, fondu en gouttelettes sur les parois du tube laboratoire, vient se solidifier à la sortie sous la forme d'une matière blanche, ressemblant à la paraffine, et, en moins de 1 heure, le tube à dégagement est complètement obstrué. En raison de ces fréquentes obstructions, l'opération est très laborieuse, et, d'ailleurs, il se produit très peu de liquide comme il se dégage peu de gaz. La petite quantité de liquide que j'ai pu recueillir, après 4 heures d'expériences, a été soumise à la distillation. Après un court arrêt au voisinage de 100°, le thermomètre est monté rapidement à 155°, point d'ébullition de l'acide isobutyrique.

Le gaz avait comme composition :

	Pour 100.
Gaz carbonique	55
Carbures éthyléniques	8,2
Oxyde de carbone	3,7
Résidu inflammable	32,4 (flamme de H^2)

L'oxyde de zinc, a l'entrée du tube, était entamé sur une forte longueur.

L'isobutyrone ne se produit donc, dans cette réaction, qu'en quantité tout à fait négligeable.

Acide isovalérique. — Il se comporte, vis-à-vis de l'oxyde de zinc, à peu près comme le précédent : formation presque exclusive d'isovalérate de zinc, même à 450°, d'où résulte un dégagement insensible de gaz et une production si faible de liquide que la quantité recueillie après 3 heures n'a pas été suffisante pour une distillation. L'oxyde de zinc avait disparu, à l'entrée du tube laboratoire, sur une longueur de 14cm. Le tube à dégagement a été obstrué par une matière blanche, ayant, comme dans le cas de l'acide isobutyrique, l'aspect de la paraffine, et dans laquelle Larocque, qui l'avait observée dans la distillation de l'isovalérate de zinc, avait reconnu le sel anhydre.

Poudre de zinc [1]. — Mise en présence des acides forméniques, elle commence par former un sel, et, à partir de ce moment, les résultats sont les mêmes qu'avec l'oxyde. Tant qu'il reste du zinc à transformer en sel, il se dégage de l'hydrogène qui se mêle aux gaz provenant de la destruction du sel déjà formé. Cette période de transformation est assez longue. Avec l'acide propionique ayant le débit ordinaire de mes expériences, une traînée de 12g de poudre de zinc, fournissait à 300°, après 2 heures de marche de l'appareil, 70 pour 100 d'hydrogène, et 60 pour 100 à 400°.

Il résulte de là qu'au lieu de présenter quelque avantage sur l'oxyde, la poudre de zinc ne fait qu'ajouter une complication par la production d'hydrogène. Dans l'un comme dans l'autre cas, il se forme un sel de zinc, et c'est

---

(1) *Bull. Soc. chim.* : *loc. cit.*

de sa destruction que dépend la production des cétones. Pour l'acide acétique, cette destruction est relativement facile, et il en résulte une préparation, peu avantageuse il est vrai, de la propanone. Mais, avec les homologues de cet acide, la destruction du sel devient de plus en plus difficile, et les rendements en cétone sont, par le fait même, ou médiocres ou insignifiants. Par où l'on voit qu'on ne saurait fonder, sur l'action de la poudre de zinc ou de son oxyde sur les acides forméniques, une méthode générale de préparation des cétones grasses symétriques.

Acide benzoïque et acide acétique. — L'oxyde de zinc se comporte avec ce mélange comme l'acide chromique et divers autres oxydes dont il sera parlé dans la suite, en donnant de l'acétophénone et de la propanone, mais la réaction est lente, en sorte que la moitié du liquide recueilli est constituée par ces deux cétones et l'autre moitié par les acides non décomposés.

Acide benzoïque et acide isobutyrique. — En opérant à (450°-460°) durant 8 heures, j'ai pu recueillir 26^{cm^3} d'un liquide qui, après le traitement à la potasse diluée, s'est réduit à 6^{cm^3} sur lesquels j'ai obtenu $2^{cm^3},8$ d'isopropylphénylcétone.

Acide benzoïque et acide isovalérique. — Il a fallu chauffer à 470°-475° pour avoir un dégagement gazeux assez faible et souvent interrompu par l'obstruction du tube à dégagement, ce qui n'avait pas lieu dans le cas précédent. La petite quantité de liquide recueilli renfermait une minime proportion de cétones mêlée aux acides non décomposés et qui s'y trouvaient en partie solidifiés.

Il est à remarquer que, pour les acides aromatiques plus encore que pour les acides gras, l'oxyde de zinc disparaît progressivement, de telle sorte qu'avec le mélange d'acide

benzoïque et d'acide isobutyrique, la moitié du tube laboratoire avait perdu cet oxyde après 8 heures d'opération.

On peut donc conclure que le passage des vapeurs d'acides organiques gras ou aromatiques sur le zinc ou l'oxyde de zinc équivaut à la distillation sèche des sels de zinc de ces acides, de même que la distillation des sels de chaux peut être remplacée, comme nous allons le voir, par le passage de leurs acides organiques sur la chaux, à une température suffisamment élevée.

III. — Chaux.

La chaux employée était de la chaux pure, fortement calcinée, afin d'éliminer complètement le gaz carbonique.

Avec l'acide *acétique* jusqu'à 420°, la chaux donne simplement de l'acétate de calcium qui s'accumule dans le tube. Au-dessus de cette température, l'acétate commence à se décomposer et, vers 460°, on observe l'écoulement régulier d'un liquide principalement formé de propanone, avec un dégagement assez faible de gaz.

L'acide *isobutyrique* jusqu'à 460° fournit exclusivement de l'isobutyrate de calcium dont la décomposition commence au voisinage de 500°, en donnant un liquide aussi complexe que la petite quantité de gaz qui l'accompagne et qui renferme :

	Pour 100.
Gaz carbonique.........	3,5
Carbures éthyléniques...	28,6
Oxyde de carbone......	5,3
Résidu inflammable.....	62,6 (flamme de H^2)

Une bonne partie de CO^2 formé dans la réaction est retenue à l'état de carbonate de calcium qu'on retrouve dans le tube, mêlé à la chaux et à l'isobutyrate de calcium.

Avec le mélange d'acide *benzoïque* et d'acide *acétique*,

il ne se produit à la température de 475° qu'un très faible dégagement gazeux, $25^{cm^3},5$ dans 1 heure. Ce gaz est à peu près exclusivement formé d'hydrogène avec une faible proportion de carbures, l'anhydride carbonique étant retenu par la chaux comme dans les cas précédents. La distillation du peu de liquide recueilli a montré que c'était un mélange de propanone et d'acétophénone.

Le mélange d'acide *benzoïque* et d'acide *isovalérique* a donné beaucoup plus de gaz que le précédent, 9^{cm^3} par minute à 470°, et constitué comme il suit :

	Pour 100.	
Gaz carbonique.........	5,1	
Carbures éthyléniques...	37,9	
Oxyde de carbone......	0,0	
Résidu inflammable......	57	(flamme de H^2)

La chaux avait considérablement gonflé par suite de la formation de l'isovalérate et du benzoate de calcium, sels difficiles à décomposer et dont la destruction partielle a fourni, avez les gaz précédents, une très petite quantité de liquide qui a distillé sans arrêt de 60° à 240°, et dans lequel les cétones étaient en quantité négligeable.

L'ensemble de ces faits montre l'analogie qui existe entre la chaux et l'oxyde de zinc, au point de vue de leur action sur les acides organiques. Au lieu de décomposer directement ces acides, ils commencent par former avec eux des sels qui se détruisent par la simple action de la chaleur, avec formation de cétones, si la température de destruction n'est pas trop élevée pour donner à leur place des produits pyrogénés.

L'oxyde de cadmium va se prêter aux mêmes constatations.

IV. — Oxyde de cadmium.

Acide acétique. — A 250°, les vapeurs de cet acide sont absorbées par l'oxyde de cadmium avec un dégagement

de gaz insignifiant. La majeure partie de l'acide acétique est retenue dans le tube par l'oxyde avec lequel il se combine, sans autre transformation, car le liquide qui coule en petite quantité dans le récipient est de l'acide acétique.

Les sels de cadmium dérivés des acides forméniques, n'étant pas sublimables comme les sels de zinc correspondants, on ne constate ici, sur les parois du tube laboratoire, ni gouttelettes du sel fondu, ni dépôt de ce sel solidifié. En revanche, l'oxyde de cadmium paraît mouillé par suite de la fusion du sel qui s'est formé. Pour mettre plus en évidence la formation de ce sel, j'ai supprimé l'arrivée de l'acide acétique, et, après être resté à 250° le temps nécessaire pour expulser l'excès d'acide que le tube pouvait contenir, j'ai élevé la température à 270°. Un dégagement gazeux, qui ne pouvait provenir que de la décomposition de l'acétate, a commencé à se manifester; il est devenu abondant au-dessus de 320°, pour cesser au bout d'un certain temps, lorsque l'acétate a été détruit.

A cette température de 320°, le débit d'acide acétique une fois rétabli, j'ai constaté que le gaz avait une vitesse de 15^{cm^3} à la minute; il renfermait 95 pour 100 de CO^2.

Le liquide recueilli contenait une forte proportion de propanone.

En examinant le tube laboratoire à la fin de l'opération, j'ai remarqué que sa partie supérieure était tapissée d'un enduit de cadmium métallique. Il y avait aussi une certaine quantité de cadmium dans la traînée d'oxyde dont il s'est séparé, avec un résidu de charbon, par un traitement à l'acide chlorhydrique très étendu qui a dissous beaucoup plus rapidement l'oxyde [1].

Acide propionique. — A 270°, il n'y a pas de dégagement

---

[1] *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, p. 912.



de gaz; le propionate de cadmium se forme exclusivement, et cette formation est marquée par un bouillonnement de la traînée de Cd O, bouillonnement qui persiste encore à 350° et ne cesse que vers 380°.

Les vitesses du dégagement gazeux par minute sont les suivantes :

°	cm³
250	2,5
315	6,5
365	13
415	20

La composition du gaz ne varie guère : 90 pour 100 de CO^2 et 10 pour 100 d'un résidu brûlant avec la flamme de l'hydrogène.

En opérant au voisinage de 400°, j'ai recueilli un liquide qui, après séparation de la couche aqueuse inférieure, a fourni à la distillation :

Températures.	Fractionnement.
	pour 100
< 97	28,5
97°-115°	72,5

Le point d'ébullition de la propione est 102°-103°.

Le tube, à la fin de l'opération, était revêtu, sur la face supérieure de la paroi interne, d'une couche de cadmium métallique qui s'est détachée en une mince lame sous l'action de l'acide chlorhydrique étendu. La matière étalée dans le tube renfermait une forte proportion de cadmium métallique divisé, avec du charbon fin en quantité notable.

Acide isobutyrique. — L'isobutyrate se produit exclusivement à 350° et est marqué par un bouillonnement intense de la traînée de CdO. Ce bouillonnement persiste encore à 410°, mais très diminué, car l'isobutyrate, à cette température, est partiellement décomposé en donnant un

mélange gazeux de 77,5 pour 100 de CO^2 et de 22,5 pour 100 de gaz inflammables.

A 450°, la matière étalée dans le tube se dessèche, la destruction de l'isobutyrate s'accentue avec un dégagement de 13^{cm^3} à la minute d'un gaz ainsi constitué :

	Pour 100.
Gaz carbonique.........	49,1
Carbures éhyléniques....	14
Oxyde de carbone......	5,3
Résidu inflammable......	31,6 (flamme de H^2)

Le liquide recueilli, soumis à la distillation, est passé pour $\frac{1}{10}$ au-dessous de 110°, après quoi le thermomètre est monté rapidement à 135°, et tout a distillé de 135° à 155°. Il devait s'être formé bien peu d'isobutyrone qui bout à 123°.

Ici encore, une couche de cadmium métallique adhérait aux parois internes du tube, et la traînée d'oxyde était mêlée d'une quantité notable de cadmium divisé et de charbon.

V. — Cadmium divisé.

Dans les expériences précédentes il s'est formé toujours une forte proportion de cadmum métallique, qui doit provenir de la réduction de CdO par le charbon et l'hydrogène résultant de l'action principale. On sait que le charbon ramène facilement l'oxyde de cadmium à l'état métallique, et, quant à l'hydrogène, j'ai constaté, par une expérience directe, qu'il réduisait CdO au voisinage de 300°, température généralement inférieure à celle des expériences rapportées plus haut.

Comme, dans ces expériences, la proportion de cadmium métallique augmente sans que l'allure de la réaction soit sensiblement modifiée, il était à prévoir qu'on obtiendrait avec le cadmium divisé, mis en présence des acides orga-

niques, des résultats peu différents de ceux qu'avait fournis l'oxyde. Le fait méritait cependant d'être vérifié, car, d'après M. Mailhe, le cadmium divisé agirait directement sur les acides forméniques, sans formation préalable de sel, pour donner des cétones symétriques plus ou moins accompagnées d'aldéhyde. Avec l'acide acétique, par exemple, il n'aurait pas observé la formation de cristaux d'acétate de cadmium, en sorte qu'on ne pouvait invoquer, comme pour le zinc où se constatent des cristaux d'acétate, la destruction de l'acétate de cadmium afin d'expliquer la production de la propanone [1].

Si l'on n'observe pas les cristaux d'acétate de cadmium il y a, par contre, la production d'hydrogène qui semblerait indiquer la formation de ce sel. M. Mailhe a constaté la présence de 8 pour 100 de H^2 dans le gaz dégagé; j'en ai trouvé bien davantage, car 30 minutes après le début de l'opération, à 290°, les gaz dégagés brûlaient avec la flamme de l'hydrogène, tandis que le liquide recueilli sentait fortement l'acide acétique et se colorait à peine avec le réactif fuchsiné. Il faut en conclure que, dans cette première partie de l'opération, il se formait surtout de l'acétate de cadmium.

En élevant la température à 300°, l'acétate formé se détruisait, le gaz éteignait la flamme et renfermait 93 pour 100 de CO^2 et 7 pour 100 d'hydrogène.

Descendant ensuite à 280°, j'ai recueilli un gaz qui contenait 65 pour 100 de CO^2 seulement et 35 pour 100 de H^2. Puis, en supprimant l'arrivée de l'acide acétique et en revenant à 300°, le gaz s'est dégagé abondamment et la proportion de CO^2 est remontée à 92 pour 100.

Avec les acides propionique et butyrique, la formation des sels de cadmium est tout aussi facile à constater et l'on retrouve les résultats fournis par l'oxyde de cadmium.

---

(1) MAILHE, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, p. 620.

Observation.

Il résulte des faits qui viennent d'être exposés, que pour les oxydes de zinc, de calcium et de cadmium, de même que pour le zinc et le cadmium métalliques, la production des cétones dérive de la destruction des sels préalablement formés. Il y aurait vraiment catalyse si la destruction de ces sels était aussi rapide que leur formation, et si, de plus, le catalyseur se maintenait sans être altéré. Or, si l'on en excepte peut-être l'acide acétique, la formation du sel l'emporte toujours sur sa destruction du moins aux températures où la cétone n'est pas décomposée. Quant à la stabilité du catalyseur, on a vu qu'elle n'existe ni pour l'oxyde de zinc, ni pour celui de cadmium, même avec l'acide acétique, et, en ce qui concerne la chaux, celle-ci subit un charbonnement et une agglomération qui ne tarderaient pas à la mettre hors d'usage. On comprend, dès lors, qu'on ait contesté aux oxydes en question le rôle de catalyseurs, et qu'on n'ait vu, par exemple, dans le passage des vapeurs acétiques sur ces oxydes, qu'un mécanisme peu différent de la préparation classique de la propanone par la calcination de l'acétate. C'est toutefois par un mécanisme semblable que nous interpréterons l'action des vrais catalyseurs sur les acides organiques et, à ce titre, les oxydes que nous venons d'étudier présentaient un certain intérêt.

VI. — Oxyde de cuivre.

En faisant passer à 230° des vapeurs d'acide acétique sur de l'oxyde cuivrique, Cu O, provenant de la calcination de l'azotate, j'ai constaté la formation exclusive de l'acétate de cuivre vert, laquelle s'est propagée peu à peu sur toute la longueur du tube.

Supprimant alors l'acide acétique, j'ai élevé la température à 260°. Il s'est produit un dégagement gazeux qui est devenu abondant à 300°-310°. Ce gaz se composait de 75 pour 100 de CO^2 et de 25 pour 100 de gaz inflammables. Finalement, dans le tube, il ne restait que du cuivre rouge à l'état divisé. Cette décomposition de l'acétate de cuivre est un fait bien connu. Je rappellerai que, dans l'action des acides organiques sur les oxydes de zinc et de cadmium, il y a eu également une certaine quantité de zinc et de cadmium métalliques, résultant de la destruction de leurs sels préalablement formés.

Si, au lieu d'opérer à 230°, on fait passer, sur l'oxyde de cuivre, des vapeurs d'acide acétique au voisinage de 300°, on a un dégagement abondant de gaz renfermant 94,5 pour 100 de CO^2. L'oxyde noir est remplacé progressivement par du cuivre rouge qui finit par occuper exclusivement toute la longueur du tube. A aucun moment n'apparaît la couleur verte de l'acétate de cuivre, sans doute parce que sa destruction est aussi rapide que sa formation, comme cela semble se passer, à une certaine température, pour les acétates de zinc et de cadmium.

Lorsque l'oxyde de cuivre a été transformé en cuivre rouge, le dégagement gazeux diminue considérablement parce que, à l'inverse du cadmium et du zinc, le cuivre n'est pas facilement attaqué par les acides forméniques pour donner des sels qui se détruiraient ensuite. Pour rétablir la vitesse du gaz dégagé, il faut chauffer vers 400°, température à laquelle le cuivre, comme il a été dit, décompose catalytiquement l'acide acétique, en donnant un dégagement gazeux assez abondant.

VII. — Oxyde chromique.

L'oxyde employé, Cr^2O^3, provenait de l'hydrate chromique, simplement déshydraté ou chauffé de manière

à rendre sa masse incandescente [1]. Dans l'un et l'autre cas, pour l'acide acétique, on se rapproche de l'équation

$$2\,CH^3-CO\,OH = H^2O + CO^2 + CH^3-CO-CH^3.$$

La réaction commence vers 350° où le dégagement du gaz est de 2$^{cm^3}$ à 3$^{cm^3}$ à la minute, pour atteindre une vitesse de 16$^{cm^3}$ par minute à 420°, avec la composition suivante :

	Pour 100.	
Gaz carbonique.........	87,5	
Oxyde de carbone......	1,5	
Résidu inflammable......	11	(flamme de H^2)

Avec l'acide isobutyrique, les résultats sont très différents. Il faut monter jusqu'à 420°, pour avoir un commencement de dégagement gazeux dont la vitesse par minute ne dépasse pas 5$^{cm^3}$ à 455°. Ce gaz a comme composition :

	Pour 100.	
Gaz carbonique.........	37	
Carbures éthyléniques...	2,8	
Oxyde de carbone.......	2,5	
Résidu inflammable......	57,7	(flamme de H^2)

La distillation du liquide recueilli a donné les fractionnements suivants :

Températures.	Fractions recueillies.
° °	pour 100
90-110.............................	1,6
110-130.............................	11,3
130-150.............................	9,7
150-155.............................	77,4

Il suffit de rappeler que l'isobutyrone bout vers 124° et l'acide isobutyrique à 152°-155°, pour en conclure

(1) J.-B. SENDERENS, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, p. 906.

qu'en passant sur l'oxyde chromique, les $\frac{4}{5}$ de l'acide isobutyrique n'ont pas été altérés et qu'il s'est formé bien peu d'isobutyrone.

Ainsi, l'oxyde chromique, qui catalyse convenablement l'acide acétique pour donner la propanone, est, au contraire, un très mauvais catalyseur vis-à-vis de l'acide isobutyrique, et pareillement vis-à-vis des acides butyrique et isovalérique, comme j'en ai fait l'expérience.

J'ai constaté les mêmes différences d'action catalytique de l'oxyde chromique dans la préparation des cétones aromatiques.

Avec un mélange d'acide acétique et d'acide benzoïque, Cr^2O^3, à la température de 450°, fournit un dégagement gazeux de $18^{cm^3},5$ par minute avec 94,6 pour 100 de gaz carbonique. Le liquide recueilli donne un très bon rendement en acétophénone.

Au contraire, avec le mélange d'acide isovalérique et de ce même acide benzoïque, le rendement en isovalérone et isobutylphenylcétone est des plus médiocres. Le gaz se dégageait à 470°-475°, avec une vitesse de 12^{cm^3} seulement, à la minute et avait comme composition :

	Pour 100.
Gaz carbonique.........	50,8
Carbures éthyléniques....	15,8
Oxyde de carbone.......	12,3
Résidu inflammable......	21,1 (flamme de H^2)

VIII. — Oxyde ferrique.

Cet oxyde provenait de la calcination de l'oxalate ferreux. Plus actif vis-à-vis de l'acide acétique que l'oxyde chromique, il donne lieu, dès 350°, à un dégagement de 8^{cm^3} par minute d'un gaz qui renferme 95,5 pour 100 de CO^2. Le liquide recueilli est très riche en propanone.

Avec l'acide isobutyrique, le gaz commence à se dégager

à 400° et sa vitesse est de 8^{cm^3} à la minute. Il se compose de :

	Pour 100.
Gaz carbonique.........	39,8
Oxyde de carbone......	7,5
Résidu inflammable......	52,7 (flamme de H^2)

Il se forme très peu d'isobutyrone, car le liquide recueilli distille à peu près en entier de 150° à 155° point d'ébullition de l'acide isobutyrique.

Avec le mélange d'acides gras et d'acides aromatiques, l'oxyde ferrique se comporte à peu près comme l'oxyde chromique; bon catalyseur avec le mélange d'acide acétique et d'acide benzoïque, catalysant mal, au contraire, le mélange des acides benzoïque et isovalérique.

IX. — Oxyde de cérium.

Avec l'acide acétique l'oxyde CeO^2 donne un excellent rendement en propanone; le gaz, à 330°, se dégage avec une vitesse de 24^{cm^3} par minute, renfermant 97,5 pour 100 de CO^2, ce qui montre que la réaction est rapide et sensiblement théorique.

De même, avec le mélange d'acide acétique et d'acide benzoïque, on prépare aisément l'acétophénone. A 440°, le dégagement gazeux est de $19^{cm^3},5$ par minute avec 93 pour 100 de CO^2.

Avec l'acide isovalérique, au contraire, ou le mélange de cet acide avec l'acide benzoïque, les résultats sont déplorables.

Dans le cas de l'acide isovalérique seul, l'oxyde de cerium fournit par minute :

A 385°, 3^{cm^3} d'un gaz renfermant 65 pour 100 de CO^2,
A 435°, 8^{cm^3} d'un gaz renfermant 60 pour 100 de CO^2.

Enfin, à la température de 460°, la vitesse par minute du

gaz dégagé est de 16$^{cm^3}$ et il a comme composition :

	Pour 100.
Gaz carbonique.........	42,7
Carbures éthyléniques...	10,5
Oxyde de carbone......	11,4
Résidu inflammable......	35,4 (flamme de H^2)

Le liquide recueilli renferme très peu de cétone et se compose en majeure partie d'acide isovalérique et de produits pyrogénés.

Il en est de même pour le mélange d'acide isovalérique et d'acide benzoïque qui, à 420°, fournit par minute 3$^{cm^3}$,5 d'un gaz renfermant 65,5 pour 100 de CO^2, et un liquide où je n'ai trouvé qu'une minime proportion de cétones.

X. — Oxyde titanique TiO^2.

Cet oxyde décompose énergiquement les acides organiques (1). C'est ainsi qu'avec les acides acétique et isovalérique le dégagement du gaz par minute a été le suivant :

	Températures.	Vitesses du gaz.
	o	cm³
Acide acétique....	340	19,5
»	390	39
»	400	46
Acide isovalérique.	385	9
»	410	16
»	460	30

Ces vitesses sont égales, sinon supérieures, à celles qu'on constate avec la thorine et la zircone, mais le rendement en cétones est très inférieur en raison des produits de destruction que fournit l'oxyde titanique. De là vient que, pour l'acide acétique, la proportion de CO^2 dans le gaz

(1) J.-B. Senderens, *Comptes rendus*, t. CL, 14 mars 1910, p. 703.

dégagé était de 92 pour 100 à 340°, de 84,5 pour 100 à 390° et de 78,5 pour 100 à 400°.

Pour l'acide isovalérique, la proportion de CO^2 s'est trouvée de 54 pour 100 à 385°, de 36 pour 100 à 410°, et enfin à 460° l'analyse du gaz a donné :

	Pour 100.	
Gaz carbonique........	15	
Carbures éthyléniques..	8,3	
Oxyde de carbone.....	6,7	
Résidu inflammable.....	70	(flamme un peu éclairante)

On conçoit, d'après cela, que les rendements en cétones aient été médiocres avec l'acide acétique, et sensiblement nuls avec l'acide isovalérique.

Il est possible, cependant, que les cétones se forment mais qu'une fois formées elles ne résistent pas à l'énergie destructive de l'oxyde titanique qui semble les décomposer plus activement que les autres catalyseurs. L'alumine, par exemple, à 400°-412°, ne donne avec la propanone, que $1^{cm^3},5$ de gaz par minute, tandis que l'oxyde titanique fournit, à 405°, $11^{cm^3},5$ et, à 430°, 28^{cm^3} d'un gaz qui a comme composition :

	Pour 100.
Gaz carbonique.........	26,3
Carbures éthyléniques...	60
Résidu inflammable.....	13,7 (flamme de H^2)

Le dégagement gazeux décroît peu à peu, en même temps que l'oxyde titanique se charbonne de plus en plus.

J'ai essayé de diminuer l'action décomposante de l'oxyde titanique dans l'espoir qu'elle se bornerait à la production des cétones sans les détruire. A cet effet, j'ai chauffé fortement cet oxyde au bec de Bunsen, dans une capsule, après quoi j'y ai fait passer des vapeurs d'acide isovalérique à 425°. Le dégagement gazeux était de 22^{cm^3} à la minute,

et ce gaz renfermait :

	Pour 100.	
Gaz carbonique........	41	
Carbures éthyléniques..	25,2	
Oxyde de carbone.....	15,5	
Résidu inflammable....	18,3	(flamme un peu éclairante)

On voit que les carbures éthyléniques et l'oxyde de carbone ont augmenté comme le gaz carbonique, de telle sorte que leur proportion dans le mélange gazeux est plus de deux fois supérieure à celle qu'avait fournie l'oxyde titanique non chauffé. J'ai porté ensuite cet oxyde, durant 2 heures, au rouge blanc, dans un fourneau à moufle. Cette calcination a considérablement diminué l'activité de l'oxyde qui, avec l'oxyde isovalérique à 470°, ne donnait plus que $3^{cm^3},5$ de gaz par minute ayant comme composition :

	Pour 100.	
Gaz carbonique.........	27,5	
Carbures éthyléniques...	12	
Oxyde de carbone......	24,5	
Résidu inflammable.....	36	(flamme de H^2)

D'où il résulte que, si le catalyseur a beaucoup perdu de son activité par la calcination, il n'a pas donné de meilleurs rendements en cétones, comme le montre la faible proportion de CO^2 dans le gaz recueilli.

Il n'en est pas moins vrai que l'oxyde titanique a une activité plus ou moins grande, selon la température à laquelle il a été chauffé, ce qui expliquerait les résultats très différents fournis par divers échantillons de cet oxyde. Celui dont il a été question dans ces recherches provenait de l'hydrate chimiquement pur. Un oxyde anhydre commercial s'est montré beaucoup moins actif, car, avec l'acide isovalérique, la vitesse par minute du dégagement gazeux était seulement de 2^{cm^3} à 430° et de 9^{cm^3} à 475°. En revanche, le gaz dégagé était beaucoup plus riche en CO^2 qui, à cette dernière température, formait les 72 pour 100 du mélange.

XI. — Oxyde stannique.

J'ai employé deux oxydes stanniques anhydres dérivés, l'un de l'acide stannique et l'autre de l'acide métastannique.

Avec l'acide acétique, le premier donne moins de CO^2 que le second; avec l'acide isovalérique, c'est tout le contraire. Les différences, d'ailleurs, ne sont pas très grandes et je me bornerai à citer les résultats obtenus avec l'anhydride dérivé de l'acide stannique.

A la température de 400°, l'acide acétique donne par minute, avec cet oxyde, 30^{cm^3} d'un gaz qui renferme 80,5 pour 100 de CO^2. A 425°, le dégagement gazeux est de 43^{cm^3} à la minute, avec 77 pour 100 de CO^2. Le liquide recueilli contient une assez faible proportion d'acétone.

Avec l'acide isovalérique, le dégagement de gaz est, par minute, à 430°, de 19^{cm^3}, avec 63,5 pour 100 de CO^2; à 460° de 37^{cm^3} et le gaz a comme composition :

	Pour 100.
Gaz carbonique........	51,5
Carbures éthyléniques..	15
Résidu inflammable....	33,5 (flamme éclairante).

L'isovalérone ne se trouve qu'en minime proportion dans le liquide recueilli.

XII. — Anhydrique tungstique.

Chauffé avec des vapeurs d'alcool vers 350°, l'anhydride tungstique TuO^3, disposé en traînée dans le tube d'Iéna, s'est transformé en oxyde bleu de composition intermédiaire, qui catalyse énergiquement les alcools, bien qu'il ne donne pas un carbure éthylénique pur. Avec l'éthanol, par exemple, à 340°, cet oxyde bleu, qui avait déjà servi

durant toute une journée, a donné, par minute, 50^{cm^3} d'un gaz ayant comme composition :

	Pour 100.
Gaz carbonique.........	2,6
Ethylène................	90
Oxyde de carbone.......	1,7
Résidu inflamable.......	5,7 (flamme de H^2)

On pouvait espérer que cet oxyde bleu de tungstène catalyserait également avec énergie les acides. Il n'en est rien. A 400°, avec l'acide acétique, la vitesse du dégagement gazeux a été seulement de 2^{cm^3} par minute avec 37,6 pour 100 de CO^2. A 440°, la vitesse du gaz dégagé était de 15^{cm^3} à la minute, et ce gaz renfermait 38 pour 100 de CO^2. Aussi, dans la distillation du liquide recueilli, le thermomètre est monté directement à 105°, et tout est passé de 105° à 115°, ce qui indiquait une très minime proportion d'acétone. De tels résultats me dispensaient d'essayer l'action de l'oxyde bleu de tungstène sur d'autres acides organiques.

XIII. — Alumine.

Cet oxyde qui, obtenu par précipitation, est le meilleur catalyseur pour déshydrater les alcools (1), est, au contraire, un catalyseur médiocre ou même inactif pour transformer les acides organiques en cétones. Avec l'acide acétique, l'opération marche d'une façon satisfaisante et l'alumine fournit de bons rendements en propanone; mais déjà, avec l'acide propionique, ce catalyseur fléchit et, avec l'acide butyrique, les rendements sont médiocres.

Pour ce dernier acide, en effet, la vitesse par minute, à 400°, du gaz dégagé était à peine de 5^{cm^3}, et ce gaz avait

(1) J.-B. Senderens, *Ann. de Chim. et de Phys.*, avril 1912.

comme composition :

	Pour 100.
Gaz carbonique.........	69,6
Carbure éthylénique.....	3,3
Oxyde de carbone......	3,4
Résidu inflammable......	23,7 (flamme de H^2)

Avec l'acide isobutyrique, il faut monter jusqu'à 450° pour avoir seulement $1^{cm^3},5$ de gaz par minute, et l'analyse de ce gaz a donné :

	Pour 100.
Gaz carbonique.........	34,5
Carbure éthylénique.....	10,2
Oxyde de carbone.......	32,2
Résidu inflammable......	23,1 (flamme de H^2)

L'isobutyrone produite dans cette réaction est insignifiante. Et, en effet, le liquide recueilli distille pour $\frac{1}{10}$ seulement au-dessous de 130° (l'isobutyrone bout vers 123°), puis le thermomètre monte rapidement au voisinage de 150°, de telle sorte que les $\frac{9}{10}$ du produit passent de 148° à 155°, point d'ébullition de l'acide isobutyrique.

L'alumine, par conséquent, opposée aux acides gras, ne transformerait convenablement en cétone que l'acide acétique. J'ai essayé son action sur l'anhydride de cet acide. Comme rendement en propanone, les résultats ont été peu différents, mais il se produisait un charbonnement notable qui n'aurait pas tardé à enlever à l'alumine son activité.

XIV. — Sels métalliques.

Il a été dit, dans l'Introduction de ce Mémoire, qu'en faisant passer, vers 600°, des vapeurs d'acide acétique sur la pierre ponce mêlée de *carbonate de baryum*, Squibb, en 1895, avait obtenu la transformation de cet acide en propanone. Il semble bien que, dans l'emploi de ce carbonate, Squibb n'ait pas songé à une action catalytique et

qu'il y ait vu simplement un moyen de mieux répartir la chaleur pour une décomposition pyrogénée de l'acide acétique. Et, en effet, après avoir constaté que les vapeurs de cet acide à 60 pour 100, passant dans un serpentin en fer, chauffé vers 600°, subissaient une légère décomposition; il remarqua que cette décomposition augmentait lorsque le tube était rempli de pierre ponce, et qu'elle devenait presque complète lorsque, à la pierre ponce, il mêlait du carbonate de baryum. Le serpentin était animé continuellement d'un mouvement de rotation autour de son axe, de manière à répartir également la chauffe. Squibb obtenait ainsi, en acétone brute, jusqu'à 80 pour 100 du rendement théorique [1].

En rapportant l'expérience de Squibb, qu'il avait répétée, Conroy attribua au carbonate de baryum une action catalytique, et celle-ci lui paraissait devoir être commune aux carbonates de tous les métaux dont les acétates fournissent la propanone par la calcination [2] Les carbonates de calcium et de strontium devraient donc, d'après Conroy, se comporter vis-à-vis de l'acide acétique comme celui de baryum. On comprendra qu'il ne puisse en être autrement, si le premier effet de l'acide acétique sur ces carbonates est de les transformer en acétates, lesquels se décomposeront ensuite, de sorte que, finalement, on sera ramené à la préparation classique de la propanone.

C'est ainsi, en effet, que les choses se passent, comme vont le montrer les expériences suivantes.

Sur du marbre blanc très finement pulvérisé, étalé dans un tube, j'ai fait passer, vers 380°, les vapeurs d'acide acétique. Il s'est dégagé du gaz carbonique et le liquide recueilli contenait exclusivement de l'eau et de l'acide

---

(1) Squibb, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1895, p. 187; *Bull. Soc. ch.*, 3e série, t. XIV, 1895.

(2) Conroy, *Rev. gén. des Sciences*, t. XIII, 1902, p. 574.

acétique, sans propanone. On a donc eu simplement formation d'acétate de calcium, d'après l'équation

$$(a) \qquad CO^3Ca + 2\,CH^3CO^2H = CO^2 + H^2O + (CH^3CO^2)^2Ca.$$

La matière avait gonflé dans le tube par suite de la formation de cet acétate, et lorsque, après avoir supprimé l'arrivée des vapeurs acétiques, j'ai élevé progressivement la température du tube jusqu'à 480°, j'ai constaté, dès 410°, un dégagement de CO^2 en même temps qu'il distillait un liquide en majeure partie formé de propanone, selon l'équation

$$(b) \qquad (CH^3.CO^2)^2Ca = CO^2 + CaO + CH^3CO.CH^3$$

ou bien

$$(c) \qquad (CH^3.CO^2)^2Ca = CO^3Ca + CH^3CO.CH^3.$$

Ainsi, l'acétate de calcium, qui se forme exclusivement à 380°, se détruit ensuite à une température plus élevée. Mais, dans ce dernier cas, en présence d'un courant continu de vapeurs acétiques, une certaine quantité d'acétate de calcium peut encore se former tandis qu'une autre se détruit. Si la formation de l'acétate est aussi rapide que sa destruction, on aura simultanément les équations (*a*) et (*b*) ou (*c*), et la réaction présentera l'aspect d'un phénomène catalytique.

C'est à peu près ce qui se passe vers 480°. A cette température, des vapeurs d'acide acétique dirigées sur du marbre pulvérisé fournissent, avec un dégagement de CO^2, un liquide renfermant environ 70 pour 100 de propanone, le reste étant de l'eau et de l'acide non décomposé. Ici encore, la formation préalable de l'acétate est indiquée par le gonflement de la matière du tube et aussi par une petite quantité de ce sel échappée à la destruction, à 480°, et qui, à une température plus élevée et après la suppression des vapeurs acides, donne de l'acétone.

Ce sont des réactions du même genre que celles que j'ai décrites pour la chaux, et dans le cas où l'on admettrait une action catalytique, ce qui pourra ne pas paraître absolument démontré, on serait porté à l'attribuer à la chaux du carbonate résultant de l'équation (*b*).

C'est également comme la chaux que se comporte le carbonate de calcium vis-à-vis des homologues de l'acide acétique. J'ai expérimenté avec les acides butyrique, isobutyrique, isovalérique, qui donnent des résultats peu différents. Voici ce qui se passe avec l'acide isobutyrique :

En dirigeant à 380°-390° des vapeurs de cet acide sur du marbre pulvérisé, il s'est dégagé du CO^2 sensiblement pur, et, pour 60^{cm^3} d'acide employé, j'ai recueilli 20^{cm^3} d'un liquide complètement soluble dans la potasse diluée et qui était un mélange d'eau, d'acide isobutyrique sans isobutyrone. La matière avait gonflé dans le tube, de manière à l'obstruer en certains endroits, par suite de la formation de l'isobutyrate de calcium.

Dans une autre expérience, la température a été maintenue au voisinage de 480°. Le gaz qui s'est dégagé avait comme composition :

	Pour 100.
Gaz carbonique	66,5
Carbure éthylénique	12,8
Oxyde de carbone	6,1
Hydrogène	14,6

Sauf la proportion de CO^2, qui est beaucoup plus grande, ainsi qu'on devait s'y attendre, ce gaz se rapproche, par sa composition, de celui qu'avait fourni la chaux avec le même acide isobutyrique.

D'après la nature des produits gazeux, on voit que la réaction est très complexe, et c'est ce qu'achève de montrer l'examen du liquide recueilli. Le volume de ce dernier s'élevait à peine à la moitié de celui de l'acide isobutyrique employé. Traité par la potasse, il s'est réduit à peu près au

dixième qui a distillé de 90° à 130°, le point d'ébullition de l'isobutyrone étant 123°.

Il résulte de cet exposé que les carbonates ne se distinguent pas de tant d'autres corps qui fournissent, comme on a pu le voir dans le cours de cette étude, d'assez bons rendements en propanone avec l'acide acétique, mais qui, vis-à-vis des homologues de cet acide, sont à peu près inactifs ou ne les décomposent que d'une façon irrégulière. On comprend dès lors que, dans les recherches faites par Ipatiew, avec les carbonates de baryum, de strontium, de cérium et de zinc, et publiées en 1908, il ne soit question que de l'acide acétique, dont il obtenait la transformation en propanone avec un rendement qui allait jusqu'à 75 pour 100 (1).

Avec l'expérience de Squibb, répétée par Conroy et Ipatiew, applicable seulement à l'acide acétique et se trouvant en défaut dès qu'on l'étend aux homologues de cet acide, nous sommes loin d'une méthode générale de préparation catalytique des cétones, à laquelle Squibb lui-même ne paraît pas avoir songé.

C'est cependant cette expérience qui a été désignée sous le nom de *méthode de préparation des cétones de Squibb*, méthode que mes recherches auraient plus tard perfectionnée (2).

Il y a là, ce me semble, plus qu'une simple exagération, car une expérience n'est pas une méthode, et à cette expérience, limitée à la préparation de la propanone, on ne saurait rattacher la méthode que j'ai fait connaître, laquelle s'applique à la transformation des acides en cétones dans la généralité des cas.

En dehors des carbonates sur lesquels j'avais des raisons

(1) IPATIEW, *J. Soc. phys.-chim. r.*, t. XL, 1908, p. 514; *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, 1910, p. 90.

(2) *Comptes rendus*, t. CLIV, 26 février 1912, p. 561 et 601.



particulières d'insister, j'ai fait agir sur les acides organiques un certain nombre de sels, choisis parmi ceux qui, vis-à-vis des alcools, avaient donné les meilleurs résultats : sulfate, silicate et phosphate d'aluminium.

Le *silicate d'alumine*, avec l'acide acétique, ne commence à donner un dégagement gazeux que vers 380° et, à 420°, la vitesse du gaz par minute ne dépasse pas 9^{cm^3} avec 79 pour 100 de CO^2.

La *silice* est encore moins active, car à 425°-430° le gaz dégagé par minute est à peine de 5^{cm^3}.

Le *sulfate d'alumine* donne sensiblement les mêmes résultats que le silicate.

Quant au *phosphate d'alumine*, même à 460°, il est sans action sur l'acide acétique, car à cette température il n'y a pas le moindre dégagement gazeux.

XV. — Conclusion de ce Chapitre.

Tous les corps examinés jusqu'ici, si l'on en excepte les oxydes stannique et tungstique, ainsi que les sels d'alumine dont il vient d'être question, ont ce point de ressemblance que, plus ou moins aptes à convertir en cétones l'acide acétique ou le mélange de cet acide avec l'acide benzoïque, ils deviennent impropres à opérer une semblable transformation avec les homologues de l'acide acétique, et cela, d'autant plus que l'acide est plus riche en carbone; de sorte que, pour les acides isobutyrique et isovalérique, les rendements en cétones sont absolument insignifiants.

Nous arrivons ainsi aux vrais catalyseurs des acides, aux catalyseurs généraux qui les transforment tous en cétones et avec des rendements très voisins de la théorie. En raison de leur importance, je leur ai consacré le Chapitre suivant.

CHAPITRE III.

Catalyseurs généraux des acides organiques.

I. — Thorine.

L'oxyde de thorium anhydre ThO^2 se prépare par la calcination de l'hydrate, de l'oxalate, du sulfate ou du nitrate de thorium. Selon son mode de préparation, l'oxyde est différent d'aspect et de consistance, comme j'ai pu le constater sur les échantillons de diverses provenances employés dans mes recherches, mais tous ont donné sensiblement les mêmes résultats. Je me suis servi, avec le même succès, d'un oxyde de thorium provenant de l'incinération des manchons Auer et qui renfermait par conséquent 1 pour 100 d'oxyde de cérium.

Cette uniformité d'action s'explique par la résistance des propriétés catalytiques de ThO^2 à la calcination, de telle sorte qu'à l'encontre de beaucoup de catalyseurs, ces propriétés sont indépendantes de la température plus ou moins élevée à laquelle la thorine a été préparée. A la température de 420°, avec l'acide isovalérique, la thorine préalablement calcinée 2 heures au rouge blanc dans un fourneau à moufle donnait par minute de 11^{cm^3} à 12^{cm^3} de gaz renfermant 97 pour 100 de CO^2, comme avant la calcination.

Cela fait que lorsque, après une longue série d'opérations, la thorine s'est charbonnée, il suffit de la chauffer à l'air libre pour éliminer le charbon et ramener l'oxyde à sa blancheur primitive, sans qu'il ait rien perdu de son activité.

En faisant agir la thorine sur divers acides organiques j'ai constaté les résultats suivants (1) :

(1) J.-B. Senderens, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 1909, p. 915.

Acide acétique. — La thorine commence à transformer cet acide en propanone dès la température de 255° où la vitesse du gaz dégagé est de 2^{cm^3} à la minute.

Cette vitesse est de 12^{cm^3} à 290°, et de 31^{cm^3} à 400°. Le gaz renferme 96 pour 100 de CO^2. Le liquide recueilli est de la propanone à peu près pure.

Acide propionique. — Le dégagement gazeux est par minute :

A 280°	3^{cm^3}
A 315	13
A 400	25

Le gaz renferme 98,5 pour 100 de CO^2 à cette dernière température. Le liquide recueilli est partagé en deux couches. La couche supérieure, qui renferme la propione, dont le point d'ébullition est 102°-103°, a donné à la distillation [1] :

Températures.	Fractions recueillies.
° °	pour 100
90- 97	2
97-106	98

Acide butyrique. — Le dégagement gazeux par minute est :

A 280°	1^{cm^3}
A 310	4
A 335	7
A 400	18

Le gaz renferme 97 pour 100 de CO^2 à cette dernière température. La couche supérieure du liquide recueilli, contenant la butyrone qui bout à 144°, a donné à la distil-

[1] Cette distillation, comme les suivantes, ont été faites directement sur le liquide brut, sans traitement préalable, à la potasse diluée.

lation :

Températures.	Fractions recueillies.
°	pour 100
< 140	1
140-145	99

Acide isobutyrique. — Le dégagement gazeux par minute est :

°	cm^3
A 320	2
A 360	4,5
A 385	7,5
A 420	16

A cette dernière température, le gaz renfermait 96 pour 100 de CO^2. La couche supérieure du liquide recueilli, renfermant l'isobutyrone qui bout à 123°, a donné à la distillation :

Températures.	Fractionnements.
°	pour 100
< 121	2
121-126	96
126-130	2

Acide isovalérique. — Le dégagement du gaz par minute est :

°	cm^3
A 360	2,5
A 400	6
A 420	12

A cette dernière température, le gaz renferme 97,7 pour 100 de CO^2. La couche supérieure du liquide recueilli, contenant la valérone, a distillé à peu près en entier de 163° à 166°. L'isovalérone bout à 165°.

Acide benzoïque et acide acétique. — A la température de 420°, le gaz dégagé renfermait 96,5 pour 100 de CO^2, et la couche supérieure du liquide recueilli, mélange d'acéto-

phénone et de propanone, contenait ces deux cétones avec des rendements sensiblement théoriques.

Acides benzoïque et propionique. — Le gaz dégagé à 430° renfermait 98 pour 100 de CO^2, et le liquide recueilli, séparé de la couche d'eau, donnait à la distillation :

Températures.	Fractionnements pour 100.
< 110°	44 (propione)
110-210	6
210-214	48 (propiophénone)
Résidu	2

Acides benzoïque et isovalérique. — A 450° le gaz renfermait 93 pour 100 de CO^2. Le liquide recueilli séparé de l'eau de la réaction a distillé comme il suit :

Températures.	Fractionnements pour 100.
< 165°	45 (isovalérone)
165-220	4
220-230	50 (isobutylphénylcétone)
Résidu	1

Ces exemples suffisent pour montrer l'efficacité de la thorine comme transformateur catalytique des acides gras et aromatiques en cétones.

II. — Zircone.

L'oxyde anhydre ZrO^2 employé dans ces recherches était de deux sortes : de la zircone livrée comme chimiquement pure et de la zircone simplement purifiée. Les résultats ont été les mêmes dans les deux cas, et, sous l'une comme sous l'autre forme, la zircone s'est montrée un catalyseur remarquable des acides organiques, capable de rivaliser avec la thorine pour les transformer en cétones.

On a vu ce qu'est, pour ce dernier oxyde opposé aux divers acides, la composition du liquide et des gaz dégagés. La zircone reproduit sensiblement les mêmes valeurs, en sorte qu'en les exposant en détail, je ne ferais que me répéter. Je me contenterai donc de citer celles qui ont été fournies par les acides isobutyrique et isovalérique, dont la transformation en cétones semble plus difficile, puisqu'elle ne réussit pas avec les catalyseurs étudiés dans le Chapitre précédent.

Acide isobutyrique. — A 420°, la vitesse du gaz dégagé était de $15^{cm^3},5$ par minute, et ce gaz renfermait 96,7 pour 100 de CO^2. C'est identiquement ce que le même acide avait donné sous l'influence de la thorine.

A la distillation, comme pour la thorine, le liquide recueilli, séparé de la couche d'eau, est passé à peu près en entier de 122° à 126°.

Acide isovalérique. — A la température de 420°, la vitesse du gaz dégagé était de $12^{cm^3},5$ par minute, avec 96 pour 100 de CO^2, et le liquide recueilli a fourni, à la distillation, un rendement en isovalérone aussi bon qu'avec la thorine.

Les mélanges d'acides aromatiques et d'acides gras fournissent également avec la zircone des rendements en cétone voisins de la théorie.

Je n'ai découvert ces propriétés catalytiques de la zircone vis-à-vis des acides organiques qu'assez longtemps après celles de la thorine (1), et lorsque j'avais déjà l'habitude de me servir de ce dernier oxyde qui, par le fait même, conservait mes préférences. J'avais cru aussi reconnaître que les propriétés catalytiques de la zircone résistaient moins que celles de la thorine à la calcination au rouge

(1) J.-B. SENDERENS, *Comptes rendus*, t. CL, 14 mars 1910, p. 703.

blanc dans un fourneau à moufle. Mais son activité n'est pas atteinte par un simple chauffage au bec de Bunsen dans une capsule, lequel est très suffisant pour décharbonner la zircone après un long usage.

Comme la zircone est d'un prix moins élevé que la thorine, et qu'à égalité de poids elle occupe un plus grand volume, ce qui permet, pour la même surface catalysante, d'en employer une moindre quantité, on voit que, pour ces motifs, elle se recommanderait, dans la catalyse des acides, de préférence à la thorine dont elle possède, d'ailleurs, l'activité. Aussi est-elle d'un usage fréquent dans mon laboratoire, où elle est employée concurremment avec la thorine pour la fabrication catalytique des cétones.

III. — OXYDES D'URANIUM.

J'ai employé l'oxyde rouge brique UO^3 et l'oxyde vert U^3O^8 provenant d'une forte calcination de celui-ci. Les résultats ne paraissent guère différents, et ces deux oxydes ne sont montrés de bons catalyseurs des acides forméniques ou de ces derniers mêlés aux acides aromatiques, pour donner des cétones.

La réaction commence et devient régulière à des températures qui se rapprochent de celles indiquées pour la thorine. Le gaz dégagé renferme de 91 à 95,5 pour 100 de CO^2, selon les acides; le liquide recueilli se partage en deux couches superposées, comme pour la thorine et la zircone et, après la séparation de la couche aqueuse inférieure, le liquide soumis à la distillation fournit une très forte proportion de cétone.

Les rendements m'ont paru toutefois inférieurs à ceux de la thorine et de la zircone; il m'a semblé par ailleurs qu'après un certain temps, l'activité des oxydes d'uranium était affaiblie, ce qui pourrait tenir à la proportion croissante de l'oxyde brun UO^2 provenant de la réduction

de ces oxydes par la petite quantité d'hydrogène formée dans la réaction. Et, en effet, dans son action sur l'acide acétique par exemple, l'oxyde vert U^3O^8, qui pesait 12g, est devenu jaune brun et son poids, à la fin de l'opération, n'était que de 11g,5. Chauffé ensuite dans un creuset, il est entré en incandescence en augmentant de volume et reprenant la couleur verte; après refroidissement, il pesait de nouveau 12g.

Ce même oxyde U^3O^8 calciné au rouge blanc, durant 2 heures, au fourneau à moufle, a perdu une partie de son activité. Il ne donnait plus, avec l'acide isovalérique à 470°, que 5$^{cm^3}$ à 6$^{cm^3}$ de gaz renfermant 78,4 pour 100 de CO^2, alors qu'avant la calcination il se dégageait, à cette même température, de 10$^{cm^3}$ à 12$^{cm^3}$ de gaz avec 90,5 pour 100 de CO^2.

En résumé, les trois bons catalyseurs pour transformer les acides organiques en cétones sont la thorine, la zircone et, à un degré moindre, les oxydes d'uranium. Lorsque j'ai préparé pour la première fois les cétones, je ne connaissais pas encore les propriétés catalytiques de la zircone et c'est à la thorine que je m'étais adressé pour obtenir les cétones qui vont être décrites. Aujourd'hui, comme il a été dit, j'emploie indifféremment l'un ou l'autre de ces deux oxydes.

CHAPITRE IV.

Préparation catalytique des cétones grasses.

I. — Cétones grasses symétriques.

La température à laquelle se fait la réaction varie d'un acide à l'autre, ainsi qu'on a pu le voir dans le paragraphe consacré à la thorine.

Pour les cétones dérivées des acides acétique, propionique, butyrique, on peut adopter la température moyenne

de 400°. Avec les acides isobutyrique et isovalérique, il faut monter jusqu'à 420°, et même plus haut, pour avoir des rendements satisfaisants. Dans tous les cas, il est facile de se rendre compte de la marche de la réaction par la simple recherche du gaz carbonique dans le gaz dégagé. D'après l'équation

$$2RCO.OH = RCOR + CO^2 + H^2O,$$

on voit que, dans une réaction normale, le gaz dégagé doit être exclusivement de l'anhydride carbonique. La présence de gaz étrangers, hydrogène et oxyde de carbone en majeure partie, indiquerait une destruction irrégulière de l'acide ou de la cétone déjà formée, à cause d'une élévation trop grande de la température, et il faudrait, dès lors, diminuer le chauffage. Il importe toutefois de remarquer qu'il y a très souvent avantage à opérer à une température où il se produit un peu de destruction avec une certaine quantité de gaz autres que l'anhydride carbonique, parce que la réaction principale peut aller plus vite et que, dans le même temps, on recueille beaucoup plus de liquide. Celui-ci, à la distillation, ne donne guère que la cétone, presque sans résidu, parce que les produits de destruction sont à peu près exclusivement gazeux. On pourra donc élever la température tant que la proportion de CO^2 ne descendra pas au-dessous de 90 et quelquefois de 85 pour 100.

Si l'on en excepte la propanone, les cétones grasses symétriques dont il va être question sont toutes insolubles dans l'eau, dont elles n'atteignent pas la densité. Aussi, dans la réaction qui leur donne naissance par la transformation catalytique des acides, elles viennent surnager au-dessus de l'eau provenant elle-même de cette réaction et dont une simple décantation, dans un entonnoir à robinet, suffit à les séparer. On les lave ensuite à la soude diluée pour éliminer l'acide qui aurait échappé à la transfor-

mation, et l'on peut en même temps se rendre compte de la manière dont cette transformation s'est opérée. Si, en effet, le liquide s'échauffe, c'est qu'une partie de l'acide a échappé à la réaction, soit parce que le débit de cet acide était trop fort, ou soit encore parce que la température n'était pas assez élevée, et l'on y remédiera dans les opérations suivantes. Dans une opération bien conduite, le liquide recueilli ne doit pas présenter le moindre échauffement par l'addition de la soude diluée. Ainsi séparé de l'eau et de l'acide, puis desséché, le liquide cétonique fournit la cétone pure, le plus souvent par une seule distillation.

Propanone. — C'est la cétone la plus facile à obtenir par la catalyse de l'acide acétique, puisque, parmi les catalyseurs que nous avons décrits, il n'en est guère qui ne la produisent avec des rendements pour le moins convenables. Il n'en est pas moins vrai qu'industriellement c'est la préparation catalytique de la propanone qui aura le plus de peine à s'établir. On l'avait tentée après mes premières publications, et l'on a dû y renoncer devant les difficultés qu'on a rencontrées et qu'il était assez facile de prévoir. Si l'on considère, en effet, la réaction qui donne naissance à la propanone

$$2CH^3.CO.OH = CH^3-CO-CH^3+CO^2+H^2O,$$

on voit que, pour 1^{mol} de propanone, soit 58^g, on a 44^g, soit 22^l de CO^2. Un volume aussi considérable de gaz, joint à celui de la vapeur d'eau produite dans la réaction, s'oppose au contact des vapeurs acétiques avec le catalyseur et les entraîne, n'étant que partiellement décomposées, lorsqu'on opère avec la vitesse que réclame une préparation industrielle. A cela il faut ajouter la difficulté de condenser un liquide aussi volatil que la propanone et emporté par un courant rapide de gaz carbonique.

Les choses changent complètement lorsque la propanone est le produit accessoire de la préparation d'une cétone mixte à poids moléculaire élevé, telle que l'acétophénone, ainsi que nous le montrerons quand il sera question de cette cétone aromatique dont la fabrication industrielle est accompagnée d'un excellent rendement en propanone pure.

Propione

(diéthylcétone $CH^3-CH^2-CO-CH^2-CH^3$).

On avait donné un grand nombre de méthodes de préparation de cette cétone. Les unes étaient de simples modes de formation, les autres fournissaient un liquide plus ou moins complexe d'où la propione était difficile à retirer. Je l'ai obtenue très aisément par la catalyse de l'acide propionique. Le liquide recueilli se sépare en deux couches et la cétone brute, séparée de la couche inférieure aqueuse et lavée à la soude, a distillé à peu près en entier vers 102°.

Butyrone

(dipropylcétone $CH^3-CH^2-CH^2=CO-CH^2-CH^2-CH^3$).

Cette cétone a été découverte par Chancel dans les produits de la distillation du butyrate de calcium. D'après cet habile chimiste, si l'on opère seulement sur quelques grammes de butyrate de calcium anhydre, en ménageant convenablement la chaleur, on obtient de la butyrone à peu près pure. Mais si l'on distille des quantités notables de butyrate, on obtient d'abord un liquide huileux, coloré, assez abondant. En le saturant par le carbonate de soude, il reste une sorte d'huile qu'on agite avec une solution concentrée de bisulfite de soude: une portion cristallise; une autre, contenant la méthyléthybutyrone, reste à l'état liquide. La portion cristal-

lisée renfermant, avec la butyrone, le butyral et les méthyl, éthyl, propylbutyral, est décomposée par les acides ou par le carbonate de soude, et, par fractionnement, on en sépare la butyrone ([1]).

Les détails de cette préparation montrent combien il était difficile d'obtenir la butyrone par la distillation du butyrate de calcium, et combien doivent être faibles les rendements.

Par le procédé catalytique, au contraire, il suffit de faire passer les vapeurs d'acide butyrique sur la thorine ou la zircone vers 400°, pour obtenir, dans les conditions décrites précédemment, dès la première distillation, la butyrone pure, bouillant à 144°, et avec un rendement sensiblement théorique.

Isobutyrone

$$\left(\text{diisopropylcétone } \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH-CO-CH<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right).$$

Popoff avait obtenu cette cétone en distillant l'isobutyrate de calcium et en la séparant, par distillation fractionnée, des produits étrangers qui l'accompagnent ([2]).

Le procédé catalytique permet de l'obtenir, comme la précédente, en faisant passer sur la thorine ou la zircone les vapeurs d'acide isobutyrique, de 400° à 420°. Le rendement est de 96 à 98 pour 100 par rapport à la théorie.

Isovalérone

$$\left(\text{Diisobutylcétone } \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH-CH^2-CO-CH^2-HC<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right).$$

Cette cétone paraît encore plus difficile à obtenir que les précédentes, par la distillation de l'isovalérate de calcium. D'après Schmidt, le produit brut de la distillation

---

([1]) Chancel, *Comptes rendus*, t. XVIII, p. 1023; *Journ. de Pharm.*, t. VII, p. 116, et t. XIII, p. 462.

([2]) Popoff, *D. chem. Ges.*, t. VI, p. 1255.

de ce sel commence à bouillir vers 85°; la majeure partie passe de 90° à 125°; puis le thermomètre monte brusquement à 175°, et, à 187°, il ne distille plus que quelques gouttes de produit. Les portions les plus volatiles seraient surtout constituées par le valéral, tandis que la valérone serait contenue dans les produits qui passent de 175° à 187°, produits qui ne constituent guère que la dixième partie du liquide primitif [1].

Dans des conditions aussi désavantageuses, on conçoit que la pureté du produit dépend, pour beaucoup, de l'habileté de l'expérimentateur, ce qui explique les discordances dans les points d'ébullition assignés par les divers chimistes à cette cétone. Lœwig, qui l'avait obtenue le premier, la faisait bouillir au-dessous de 100° [2]. Ebersbach, qui la sépara du valéral au moyen du bisulfite de soude, trouva pour son point d'ébulltion 164°-165° [3]. Schmidt, en la retirant des produits de distillation du valérate de calcium qui passent de 175° à 185°, comme il a été dit plus haut, a fixé son point d'ébullition à 181°-182° [4]. Ce dernier point d'ébullition est celui qu'on trouve actuellement dans les Traités de Chimie; il est inexact.

Avec la thorine et la zircone j'ai obtenu, par le passage de vapeurs d'acide isovalérique, l'isovalérone aussi facilement que les cétones précédentes. Le liquide recueilli, séparé de la couche d'eau et lavé à la soude, est passé dès la première distillation à peu près en entier de 162° à 166°. L'isovalérone s'y trouvait sensiblement à l'état de pureté, et l'on voit que son point d'ébullition concordait avec celui d'Ebersbach. Ce distillat a été desséché et soumis à une nouvelle distillation, d'après laquelle l'isovalérone bout à 164°,5 (corr.) sous la pression de 742^{mm}.

---

(1) SCHMIDT, *D. chem. Ges.*, t. V, 1872, p. 600.

(2) *Poggendorf's*, *Ann.*, t. XLII, p. 269.

(3) *Ann. der Ch. und Ph.*, t. CVI, p. 208.

(4) SCHMIDT, *loc. cit.*

II. — Cétones grasses dissymétriques.

Par la distillation du mélange, en proportions moléculaires égales, des sels de calcium ou de baryum de deux acides forméniques différents, on avait préparé un certain nombre de cétones grasses mixtes ou dissymétriques. Les rendements étaient des moins satisfaisants, et cela se conçoit; car, si avec un sel unique alcalino-terreux les rendements sont très peu avantageux, ils le seront beaucoup moins encore lorsque la distillation portera sur le mélange de deux sels $(RCO^2)^2Ca$ et $(R'CO^2)^2Ca$. Théoriquement, ce mélange donnerait les trois cétones RCOR, R'COR' et RCOR', ce qui est déjà assez compliqué; mais il faut, en outre, y ajouter les produits secondaires fournis par chacun des sels et dont il a été parlé précédemment. La séparation de la cétone mixte RCOR' devient, dans ces conditions, extrêmement difficile.

Quelque difficulté que présente cette séparation, il n'en reste pas moins acquis que la distillation sèche du mélange de deux sels alcalino-terreux à acides organiques donne naissance à une cétone mixte, et il y avait tout lieu de croire qu'il en serait de même pour le mélange de deux acides en présence de la thorine ou de la zircone comme catalyseurs.

Et, en effet, en faisant passer sur ces catalyseurs, à des températures variant de 400° à 450°, un mélange à molécules égales de deux acides gras RCO^2H et $R'CO^2H$, on obtient la cétone mixte RCOR', d'après l'équation

$$RCO.OH + R'CO.OH = RCOR' + CO^2 + H^2O.$$

Mais ici, de même qu'avec les sels de chaux, on obtient, en même temps, les deux cétones symétriques, parce que la réaction ci-dessus est accompagnée des deux suivantes :

$$2RCO.OH = RCOR + CO^2 + H^2O$$
$$2R'CO.OH = R'COR' + CO^2 + H^2O.$$

Le procédé catalytique présente un très grand avantage sur la distillation des sels de chaux; car, tandis qu'avec celle-ci on a, indépendamment des trois cétones, des produits complexes dont il faut d'abord les séparer; dans la méthode catalytique, ces produits complexes n'existent pas, et le problème se réduit uniquement à la séparation des cétones.

Mais ce problème peut encore se simplifier. J'ai remarqué, en effet, qu'on favorisait la production de la cétone mixte en employant un excès de l'un des acides. Si, par exemple, on oppose 3^{mol} de l'un des acides à 1^{mol} de l'autre, on a sensiblement la réaction

$$3RCO.OH + R'CO.OH = RCOR' + RCOR + 2CO^2 + 2H^2O.$$

C'est ainsi qu'en opposant 1^{mol} d'acide isobutyrique à 3^{mol} d'acide acétique, on obtient de la méthylisopropylcétone et de la propanone, avec une faible proportion d'isobutyrone.

On n'a donc plus qu'un mélange de deux cétones, et il est évident que, si leurs points d'ébullition sont un peu distants l'un de l'autre, la séparation de ces deux cétones sera une opération de fractionnement relativement facile.

J'ai préparé de la sorte :

La *méthyléthylcétone* $CH^3.CO.CH^2.CH^3$, butanone-2, en partant des acides acétique et propionique ;

La *méthylpropylcétone* $CH^3.CO.CH^2.CH^2.CH^3$, pentanone-2, avec un mélange d'acide acétique et d'acide butyrique ;

La *méthylisopropylcétone* $CH^3.CO.CH\langle{}^{CH^3}_{CH^3}$, méthyl-2-butanone-3, à partir des acides acétique et isobutyrique.

La *méthylisobutylcétone* $CH^3.CO.CH^2.CH\langle{}^{CH^3}_{CH^3}$, méthyl-2-pentanone-4, à partir des acides acétique et isovalérique ;

L'*éthylpropylcétone* $CH^3.CH^2.CO.CH^2.CH^2.CH^3$, hexanone-3 avec les acides propionique et butyrique;

L'*éthylisobutylcétone* $CH^3.CH^2.CO.CH^2.CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$, méthyl-2-hexanone-4, avec les acides propionique et isovalérique.

Tout en étant très supérieur à la distillation des sels de chaux ou de baryte, qui est, à proprement parler, un mode de formation des cétones mixtes plutôt qu'une préparation, le procédé catalytique est loin d'avoir, pour les cétones grasses mixtes, la même simplicité que pour les cétones symétriques, et de donner d'aussi bons rendements. Nous verrons, dans le Chapitre suivant, que ce procédé reprend tous ses avantages avec les cétones mixtes aromatiques qu'il permet d'obtenir avec la même facilité et les mêmes rendements que les cétones grasses symétriques.

III. — Décomposition catalytique de l'acide formique.

Dans la décomposition des acides par les catalyseurs, un cas intéressant était celui de l'acide formique. Sa décomposition catalytique par déshydratation externe conduirait à l'aldéhyde formique

$$\begin{matrix}HCO.O\boxed{H}\\ HCO.\boxed{OH}\end{matrix} = H^2O + CO^2 + HCHO.$$

Mais on a observé que, dès la température de 260°, la chaleur seule décompose cet acide en eau et oxyde de carbone (Berthelot)

$$HCO.OH = H^2O + CO.$$

Cette action de la chaleur ne risque-t-elle pas d'être prépondérante? Elle l'est, en effet, avec l'alumine qui abaisse simplement à 200° la température de destruction.

L'alumine se comporte de la même manière avec le formiate d'éthyle (1). On a, de 200° à 250°, un dégagement gazeux de 25^{cm^3} par minute, et le gaz a comme composition :

	Pour 100.
Gaz carbonique	0,5
Oxyde de carbone	97,5
Résidu	2

D'après la distillation, le liquide recueilli serait un mélange d'alcool, d'oxyde d'éthyle et d'eau, selon les équations

$$(a) \qquad HCO.OC^2H^5 = CO + C^2H^5OH,$$

$$(b) \qquad \begin{matrix} HCO - OC^2H^5 \\ HCO - OC^2H^5 \end{matrix} = 2CO + H^2O + C^2H^5 - O - C^2H^5.$$

A une température plus élevée, l'alcool et l'oxyde d'éthyle se détruisent. Ainsi, à 330°, le gaz qui se dégage avec une vitesse de 38^{cm^3} à la minute a comme composition :

	Pour 100.
Gaz carbonique	1,5
Éthylène	41,6
Oxyde de carbone	52
Résidu	4,9

La réaction est donc la suivante :

$$HCO.OC^2H^5 = CO + C^2H^4 + H^2O.$$

Soit donc vis-à-vis de l'acide formique seul, soit vis-à-vis de ses éthers, l'alumine agit comme *déshydratant*, sans donner des quantités appréciables de méthanal, puisqu'il se forme des quantités minimes de CO^2.

Avec la thorine agissant sur l'acide formique, les choses

(1) J.-B. Senderens, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 1909, p. 483. Dans une Note récente (*Comptes rendus*, 8 janvier 1912), MM. Sabatier et Mailhe ont étendu à d'autres catalyseurs cette réaction.

se passent autrement. La réaction commence encore vers 200°, mais l'on a toujours une forte proportion de gaz carbonique, laquelle varie avec la température :

Température.	CO^2.	CO.	Résidu.
°	pour 100	pour 100	
200..........	21	77,5	1,5
225..........	42	56,5	1,5
250..........	65,5	32	2,5
300..........	57	40,5	2,5
350..........	46,5	50,5	3

On remarquera qu'à 300° et même à 350°, où l'acide formique devrait être fortement décomposé par la chaleur, la proportion de CO^2 est plus grande qu'aux températures de 225° et 200°, où la chaleur seule ne le détruit pas. Cela semblerait indiquer, dans la thorine, *une double action catalytique* vis-à-vis de l'acide formique; l'une qui produit du CO, comme la chaleur seule, l'autre du CO^2. Entre ces deux actions se produit un équilibre qui varie avec la température. La production maxima de CO^2, et par conséquent de méthanal, aurait lieu vers 250°, où elle atteint 65 pour 100. Le liquide recueilli, qui sent fortement le formol, est un mélange d'aldéhyde formique et d'acide non altéré (1).

Il faut conclure de ces expériences publiées en 1909 que, tandis que l'alumine est simplement un catalyseur déshydratant de l'acide formique, la thorine est un catalyseur mixte qui déshydrate l'acide avec production de CO, mais qui le convertit aussi partiellement en méthanal par un mécanisme semblable à celui qui donne les cétones, c'est-à-dire en enlevant à 2^{mol} de l'acide, 1^{mol} de H^2O et et 1^{mol} de CO^2 (2). Ces conclusions ont été confirmées par

(1) J.-B. Senderens, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 1909, p. 482.

(2) J.-B. Senderens, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, 5 avril 1909, p. 929 ; *Bull. Soc. chim. : loc. cit.*



MM. Sabatier et Mailhe qui examinèrent plus tard la décomposition catalytique de l'acide formique (1) et, en ce qui concerne l'alumine et la thorine, trouvèrent des résultats peu différents des miens.

Ainsi la décomposition catalytique de l'acide formique par la thorine, de même que la distillation sèche du formiate de calcium, fournit une certaine quantité de méthanal. Or, on sait qu'en distillant un mélange de ce formiate de calcium avec le sel de calcium ou de baryum d'un acide organique, on obtient l'aldéhyde de l'acide organique employé. On pouvait espérer qu'il en serait de même en catalysant, par la thorine, le mélange d'acide formique et d'un autre acide. Aussi, en annonçant que, par l'action de ce catalyseur sur les acides acétique et propionique mélangés, je croyais avoir obtenu la méthyléthylcétone, j'ajoutais : « Je me propose de poursuivre ces expériences, comme aussi de voir si, *en remplaçant l'un des acides par l'acide formique, on n'arriverait pas à l'aldéhyde de l'autre acide, comme l'indiquerait la théorie* » (2).

J'ai, en effet, continué ces expériences qui m'ont permis d'instituer une méthode pratique de préparation des cétones dissymétriques, comme on vient de le voir pour la série grasse et comme on le verra mieux encore pour la série aromatique.

Pour ce qui est des aldéhydes, les résultats n'ont pas été satisfaisants. Avec l'acide butyrique, par exemple, mêlé à l'acide formique, la thorine a fourni un liquide contenant tout au plus 16 pour 100 d'aldéhyde butyrique bouillant de 73° à 76°, et provenant de la réaction

$$\begin{aligned} & CH^3.CH^2.CH^2.CO.OH + HCO.OH \\ & = CH^3.CH^2.CH^2.CHO + CO^2 + H^2O. \end{aligned}$$

(1) SABATIER ET MAILHE, *Comptes rendus*, t. CLII, 8 mai 1911, p. 1212.

(2) J.-B. SENDERENS, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 1909, p. 480.



Le reste du liquide se composait de butyrone et d'acide butyrique non décomposé.

Comparés avec ceux que j'obtenais dans la préparation catalytique des cétones, ces rendements m'ont paru si peu avantageux, que j'ai renoncé à poursuivre cette étude. En substituant l'oxyde titanique à la thorine, MM. Sabatier et Mailhe ont annoncé récemment qu'ils avaient préparé les aldéhydes avec de meilleurs rendements [1].

CHAPITRE V.

Préparation catalytique des cétones aromatiques.

I. — Conditions et particularités de cette préparation.

Étant donné que la distillation des sels de chaux ou de baryum formés par les acides aromatiques fournit les cétones correspondantes, il était à présumer que ces cétones s'obtiendraient encore mieux par la décomposition catalytique des acides aromatiques. Mes premières expériences ont été contraires à ces prévisions. En faisant passer des vapeurs d'anhydride benzoïque sur de la thorine, de 410° à 450°, il s'est produit un dégagement gazeux extrêmement faible, mais, en même temps, il se déposait dans le tube un corps solide, marron, qui n'a pas tardé à l'obstruer et a mis fin à l'opération.

J'avais pris l'anhydride benzoïque qui est fusible à 42° et, par conséquent, bien plus facile à maintenir liquide que l'acide qui fond à 120°. L'insuccès précédent m'a fait recourir à l'acide lui-même que j'ai réussi, quoique péniblement, à conserver à l'état liquide dans le réservoir

(1) Sabatier et Mailhe, *Comptes rendus*, t. CLIV, 26 février 1912, p. 562.



surmontant le tube capillaire qui conduisait l'acide au tube laboratoire. La température a varié de 420° à 450°. Le dégagement du gaz était à peu près nul, $20^{cm^3},5$ pour 15^g d'acide benzoïque, et, sur ces $20^{cm^3},5$, il y avait seulement 2^{cm^3} de CO^2.

J'ai conclu de ces deux expériences que l'acide benzoïque ne donnait pas de benzophénone en présence de la thorine.

Toutefois, avant d'abandonner ce sujet, je voulus tenter une autre expérience en obtenant, par l'emploi d'un dissolvant, un débit plus régulier de l'acide benzoïque, qui se solidifiait fréquemment dans le tube capillaire, au cours de l'opération précédente, laquelle se trouvait tout autant de fois interrompue.

Je fis donc dissoudre l'acide benzoïque dans l'acide acétique (1^{mol} du premier pour 3^{mol} du second). Ce mélange est solide à la température ordinaire, mais il est facile de le maintenir liquide en mettant simplement au-dessous du réservoir un bec de Bunsen avec une petite flamme. La température du tube à thorine étant de 400° environ, je constatai dès le début de l'opération un dégagement régulier de gaz et un écoulement tout aussi régulier du liquide provenant de la réaction. Le gaz renfermait 98 pour 100 d'anhydride carbonique. Le liquide recueilli s'était partagé en deux couches, une couche inférieure aqueuse et une couche supérieure qui, à la distillation, donna les fractionnements suivants :

Températures.	Fractions recueillies pour 100.
< 80°	31,5 (propanone)
80–196	6,8
196–202	60,2 (acétophénone)
Résidu	1,5

La portion qui avait distillé au-dessous de 80° était de la propanone. Celle qui avait passé de 196° à 202° était

de l'acétophénone. Le résidu 1,5 était un produit goudronneux.

Cette expérience a été le point de départ de mes recherches sur la préparation catalytique des cétones aromatiques. Elle montrait que les cétones mixtes aromatiques s'obtiennent par catalyse comme les cétones mixtes de la série grasse, et qu'elles se séparent bien plus facilement des cétones symétriques, à cause de la différence beaucoup plus grande des points d'ébullition. Elle montrait également qu'avec l'acide benzoïque mêlé à l'acide gras, c'est la cétone symétrique dérivée de ce dernier qui se forme à l'exclusion de la benzophénone, en sorte que l'acide benzoïque entre uniquement dans la formation de la cétone mixte aromatique.

Pour qu'il en soit ainsi, il faut que, dans l'acide benzoïque

$$C^6H^5\boxed{CO}.OH$$

le carbonyle $\boxed{CO}$ soit tellement fixé au noyau aromatique qu'il ne puisse s'en détacher, par catalyse, comme l'exigerait la production de benzophénone

$$\begin{matrix} C^6H^5CO.\boxed{OH} \\ C^6H^5\boxed{CO.OH} \end{matrix} = C^6H^5-CO-C^6H^5+CO^2+H^2O,$$

de telle sorte que, dans la production de la cétone mixte, le carbonyle reste uni au noyau benzénique, tandis qu'il se détache de l'acide gras, comme l'indique le schéma

$$\begin{matrix} C^6H^5-CO.\boxed{OH} \\ CH^3-\boxed{CO.OH} \end{matrix} = C^6H^5-CO-CH^3+CO^2+H^2O.$$

On conçoit, dès lors, que si, au lieu de l'acide benzoïque, on prend un acide aromatique, tel que l'acide phénylacétique, $C^6H^5-CH^2-CO.OH$, dans lequel le carbonyle est fixé, non plus au noyau aromatique, mais à un

groupe forménique, les liaisons de ce carbonyle seront les mêmes que dans les acides gras, et que la catalyse le détachera avec la même facilité pour donner une cétone aromatique symétrique.

C'est, en effet, ce qui arrive avec cet acide phénylacétique, qui, en présence de la thorine ou de la zircone, de 430° à 460°, donne la cétone symétrique, la dibenzylcétone

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH^2 - CO.\boxed{OH} \\ C^6H^5 - CH^2 - \boxed{CO.OH} \end{array}$$
$$= C^6H^5 - CH^2 - CO - CH^2 - C^6H^5 + CO^2 + H^2O.$$

Dans les mêmes conditions, l'acide phénylpropionique $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CO^2H$ donne également la cétone symétrique

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CO.\boxed{OH} \\ C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - \boxed{CO.OH} \end{array}$$
$$= C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CO - CH^2 - CH^2 - C^6H^5 + CO^2 + H^2O.$$

Au contraire, avec les acides toluiques, ortho, méta et para $C^6H^4\begin{cases} CO.OH \\ CH^3 \end{cases}$ où le carbonyle est lié au noyau aromatique, il ne m'a pas été possible d'obtenir la cétone symétrique, la dicrésylcétone.

Je ne l'ai pas rencontrée davantage avec les acides naphtoïques α et β, $C^{10}H^7CO^2H$.

Avec ces acides, toluiques et naphtoïques, lorsqu'ils sont mêlés aux acides gras, on n'obtient jamais que deux cétones, la cétone symétrique grasse et la cétone mixte aromatique, d'après l'équation suivante où R représente un résidu aromatique

$$RCO.OH + 3C^nH^{2n+1}CO.OH$$
$$= RCO.C^nH^{2n+1} + C^nH^{2n+1}CO.C^nH^{2n+1} + 2CO^2 + 2H^2O.$$

Avec l'acide phénylacétique, au contraire, on aura,

outre la cétone mixte aromatique, deux cétones symétriques, grasse et aromatique :

$$
\begin{aligned}
&3C^6H^5 - CH^2 - CO.OH + 3C^nH^{2n+1}CO.OH \\
&\quad = C^6H^5 - CH^2 - CO - C^nH^{2n+1} \\
&\qquad + C^6H^5 - CH^2 - CO - CH^2 - C^6H^5 \\
&\qquad + C^nH^{2n+1}CO - C^nH^{2n+1} \\
&\qquad + 3CO^2 + 3H^2O.
\end{aligned}
$$

Il en est de même avec l'acide phénylpropionique qui, mêlé à un acide gras, donne trois cétones.

On aurait donc, danc ces deux cas, trois cétones à séparer au lieu des deux que fournissent les acides toluïques et benzoïque, ce qui rendrait la séparation moins facile. Mais ici, de même que pour les cétones grasses dissymétriques, le problème se simplifie en employant un excès de l'un des acides. Si, par exemple, pour 1^{mol} d'acide phénylacétique, on emploie 3^{mol} d'acide gras, le liquide recueilli renferme à peu près parties égales de cétone grasse symétrique et de cétone mixte aromatique, avec $\frac{1}{10}$ seulement de dibenzylcétone. La presque totalité de l'acide phénylacétique s'est donc transformée en cétone aromatique mixte, et voilà pourquoi, dans la préparation de ces dernières cétones, afin d'avoir le maximum de rendement, j'ai toujours opposé à 1^{mol} d'acide phénylacétique ou d'acide phénylpropionique, 2^{mol} sinon 3^{mol}, d'acide forménique. Ces mélanges sont liquides à la température ordinaire, ce qui facilite les opérations. Il importe, d'ailleurs, de remarquer qu'alors même que les trois cétones se trouveraient en proportions à peu près égales dans le mélange, leur séparation ne serait pas très difficile, en raison de la grande différence des points d'ébullition. Pour le mélange, par exemple, d'acide phénylacétique et d'acide acétique, on aurait la propanone qui bout à 56°, la méthylbenzylcétone qui bout à 216°,5 et la dibenzylcétone qui bout à 329°.

A la condition de bien mener la distillation, on verrait

le thermomètre monter jusqu'à 120°, et puis descendre, ce qui indiquerait que la propanone a distillé. En chauffant davantage, la température s'élève d'un trait vers 210° et reste stationnaire de 210° à 220°, après quoi elle descend, et l'on a la cétone mixte. Enfin, en élevant encore la température, on atteint directement 320°-330°, point d'ébullition de la dibenzylcétone.

II. — Cétones dérivées de l'acide benzoïque.

Nous avons dit que l'acide benzoïque employé seul ne donnait pas la cétone symétrique par catalyse. Mêlé, au contraire, aux acides gras, il donne facilement des cétones aromatiques mixtes. Comme il se produit en même temps une cétone grasse symétrique, la réaction théorique serait

$$C^6H^5CO.OH + 3C^nH^{2n+1}CO.OH = C^6H^5 - CO - C^nH^{2n+1} + (C^nH^{2n+1})^2CO + 2CO^2 + 2H^2O,$$

ce qui indiquerait qu'à 1^{mol} d'acide benzoïque il faudrait opposer 3^{mol} d'acides gras. Les mélanges que j'emploie sont faits dans ces proportions. La température moyenne des opérations est de 430°, mais elle peut s'élever sans inconvénient jusqu'à 460°. Le débit du gaz et sa teneur en CO^2 indiqueront, dans ces deux limites, quelle sera la température la plus favorable à la réaction.

Comme acide benzoïque, celui qu'on extrait du benjoin ne m'a pas donné de meilleurs résultats que celui qui dérive du toluène, et il est beaucoup plus cher. On pourrait également employer l'anhydride benzoïque qui présente l'avantage de former, avec les acides gras, des mélanges liquides à la température ordinaire; mais son prix est très supérieur à celui des deux autres acides, et il ne donne pas de meilleurs rendements, d'où il résulte que, pratiquement, c'est à l'acide tiré du toluène qu'il convient de s'adresser.

En chauffant légèrement, comme il a été dit plus haut, le mélange de cet acide et de l'acide gras, il est facile de le maintenir liquide dans le réservoir et le tube capillaire qui lui fait suite.

Acétophénone ($C^6H^5 — CO — CH^3$ méthylphénylcétone). — La préparation de cette cétone par catalyse d'un mélange d'acide benzoïque et d'acide acétique est très facile, car non seulement la thorine et la zircone, mais beaucoup de catalyseurs, parmi ceux qui ont été décrits dans cette étude, sans égaler l'activité de ces deux oxydes, donnent cependant de bons résultats. Avec la thorine ou la zircone, la réaction marche bien dès la température de 400° et, jusqu'à 460°, les produits de destruction sont de peu d'importance.

On recueille un mélange d'acétophénone et de propanone, qui surnage au-dessus de l'eau provenant de la réaction, et le volume de cette eau, par rapport à celui des cétones, permet de suivre, dans un récipient gradué, la marche de l'opération lorsque la fabrication est importante. Le dégagement gazeux est loin d'être aussi rapide que dans le cas de l'acide acétique employé seul, de telle sorte que, contrairement à ce qui se passe dans ce dernier cas, non seulement la transformation est totale pour un fort débit du mélange des deux acides, mais, de plus, la propanone n'est entraînée par les gaz qu'en assez faible proportion, $\frac{1}{5}$ de la quantité théorique dans nos expériences.

Le mélange d'acétophénone et de propanone est très facile à séparer et l'on arrive ainsi à obtenir, dans une même opération, chacune de ces deux cétones dans un très grand état de pureté.

Préparée comme il vient d'être dit, l'acétophénone cristallise en lamelles parfaitement blanches, fusibles à 19°,5, présentant le phénomène de surfusion, qui leur permet de rester liquides dans la glace fondante.

Elle bout à 201°,5 (corr.) sous 746mm.

Sa densité $d_4^{20} = 1,030$.

Son *oxime* fond à 58°,5.

Sa *phénylhydrazone* fond à 105°.

Toutes ces constantes sont sensiblement identiques à celles déjà données à cette cétone qui avait été très bien étudiée.

Propiophénone ($C^6H^5 - CO - CH^2 - CH^3$, éthylphénylcétone). — Les méthodes de préparation de cette cétone, avant mes recherches, étaient ou défectueuses ou difficiles, et souvent l'un et l'autre : distillation du mélange de propionate et de benzoate de calcium (Barry); action du zinc-éthyle sur le chlorure de benzyle (Freund); attaque par le sodium d'une solution éthérée de chlorure de benzoyle et d'iodure d'éthyle (Bechi), etc. De là, des divergences dans les constantes physiques données par les auteurs.

Par la catalyse du mélange d'acide propionique et d'acide benzoïque, la propiophénone s'obtient avec la même facilité et au même degré de pureté que l'acétophénone.

Le liquide recueilli, séparé de la couche d'eau, a donné à la première distillation :

Températures.	Fractionnements pour 100.
< 110°	44 (propione)
110-210	6
210-214	48 (propiophénone)
Résidu	2

Une seconde distillation de la partie qui a passé de 210° à 214°, donne la propiophénone pure et cristallisable. Le rendement est sensiblement théorique. Par la même opération, on obtient la propione qu'il est aisé d'amener à l'état de pureté.

La propiophénone était décrite jusqu'ici comme un liquide bouillant, d'après les uns, à 210° et, d'après les autres, à 212°.

Telle que je l'ai obtenue par catalyse, la propiophénone cristallise sous la forme de lamelles blanches, fusibles à 14°,5, présentant le phénomène de surfusion, mais cristallisant en masse dans la glace fondante. Elle bout à 215° (corr.) sous 746^{mm}. Sa densité d_4^{16} = 1,008.

Son *oxime*, qui n'avait pas été signalée, cristallise en prismes fusibles à 54°.

Propylphénylcétone ($C^6H^5 - CO - CH^2 - CH^2 - CH^3$ propylbenzoyle). — Schmidt et Fieberg l'avaient retirée de la distillation sèche du mélange de butyrate et de benzoate de calcium, mais avec de mauvais rendements, car le liquide recueilli renfermait de la benzine, de la benzophénone, de la butyrone, de la propylbenzylcétone et, en outre, des produits supérieurs, le tout constituant un mélange très complexe d'où il fallait retirer la petite quantité de propylphénylcétone qui s'y trouvait (1). Burcker la préparait synthétiquement en attaquant par le chlorure d'aluminium un mélange de benzine et de chlorure de butyryle (2). C'était un liquide dont le point d'ébullition était de 218°-221°, d'après Popoff; 220°-222°, d'après Schmidt, et ne se solidifiant pas à —20°.

Préparée de la sorte, la propylphénylcétone était mêlée d'impuretés, car, par catalyse d'un mélange d'oxyde benzoïque et d'acide butyrique, j'ai obtenu un liquide qui cristallisait dans la glace fondante en y ajoutant un cristal d'acétophénone ou de propiophénone.

Les cristaux de propylphénylcétone, vus au microscope sous un très faible grossissement, se présentent sous la

(1) SCHMIDT et FIEBERG, *D. ch. Ges.*, t. VI, p. 498.
(2) BURCKER, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 4.



forme de lamelles blanches, fusibles à 8°,5 et bouillant à 229° (corr.) sous 746mm. Sa densité $d_4^0 = 1,001$.

Son *oxime*, qui n'était pas connue, cristallise en aiguilles fusibles à 48°.

Isopropylphénylcétone ($C^6H^5 - CO - CH\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3\end{matrix}$ isopropylbenzoyle). — Popoff a obtenu, le premier, en distillant un mélange d'isobutyrate et de benzoate de calcium, cette cétone mêlée, comme la précédente, à des produits complexes d'où il n'avait pu la retirer à l'état de pureté, car elle bouillait de 209° à 217° (¹). D'après Reck, le point d'ébullition de cette cétone serait 215°-217° et, d'après Claus, 220°-222°.

Préparée par la décomposition catalytique d'un mélange d'acide benzoïque et d'acide isobutyrique, l'isopropylphénylcétone est un liquide légèrement jaunâtre, qui bout à 220° (corr.) sous 746mm. Sa densité $d_4^0 = 0,999$.

Dans cette préparation, il est nécessaire de se maintenir à des températures voisines de 450° et même de les dépasser, si l'on veut une réaction assez rapide. A 450°, le gaz dégagé renferme 96,5 pour 100 de CO^2 et seulement 90 pour 100 à 470°; mais, malgré les produits de destruction qui se forment, on a avantage à se tenir à cette dernière température où la production d'isopropylphénylcétone est bien plus abondante.

L'*oxime* de cette cétone se présente en cristaux prismatiques fusibles à 58° (à 61° d'après Claus).

Isobutylphénylcétone ($C^6H^5 - CO - CH^2 - CH\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3\end{matrix}$ isobutylbenzoyle). — Obtenue par Popoff, comme la précédente, en distillant un mélange d'isovalérate et de benzoate de calcium (²), elle a été préparée par Perkin et

(¹) Popoff, *D. chem. Ges.*, t. VI, p. 1255.

(²) Popoff, *Ann. Chem.*, t. CLXII, 1872, p. 153.

Calman, en maintenant longtemps à l'ébullition, avec de la potasse alcoolique faible, l'éther éthylique de l'acide isopropylbenzoylacétique ([1]), et par Claus, en faisant agir le chlorure d'isovaléryle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium.

Ces procédés, difficiles ou à rendements médiocres, montrent les avantages de la méthode catalytique qui permet d'obtenir l'isobutylphénylcétone par le simple passage des vapeurs mélangées d'acide benzoïque et d'acide isovalérique sur la thorine ou la zircone, à des températures variant de 450° à 470°, comme pour la cétone précédente.

D'après Claus, l'isobutylphénylcétone aurait son point d'ébullition à 225°-226°, et son oxime serait fusible à 74°.

J'ai trouvé, pour le point d'ébullition de cette cétone préparée par catalyse, 236°,5 (corr.) sous 746^{mm}. Sa densité $d_4^0 = 0{,}985$.

Son *oxime* cristallise en fines aiguilles fusibles à 64°,5.

III. — Cétones dérivées de l'acide phénylacétique.

Dibenzylcétone $C^6H^5—CH^2—CO—CH^2—C^6H^5$ (dibenzylcarbonyle, diphényl-1.3-propanone-2). — Contrairement à l'acide benzoïque qui ne fournit pas la cétone symétrique (la diphénylcétone ou benzophénone), en présence de la thorine et des autres catalyseurs, l'acide phénylacétique, au contraire, comme je l'ai fait observer, donne naissance, lorsqu'il est seul, à la dibenzylcétone, laquelle se trouve toujours en quantité plus ou moins grande dans les produits de catalyse du mélange de cet acide avec les acides gras.

La dibenzylcétone se préparait, depuis Popow ([2]), par la distillation sèche du phénylacétate de baryum ou de

---

([1]) Perkin et Calman, *Journ. chem. Soc.*, t. XLIX, p. 165.

([2]) Popow, *D. ch. Ges.*, 1873, p. 560.



calcium. D'après ce qui a été dit sur la distillation des sels de chaux ou de baryte, on se rend compte de la défectuosité de cette préparation. Il passe, en effet, un liquide brun, fluorescent, qui se concrète par refroidissement et qui représente à peu près le tiers du phénylacétate employé. Par addition du bisulfite de sodium, et sans que ce dernier entrât en combinaison, la dibenzylcétone cristallisait seule, et on la purifiait par des cristallisations successives.

D'après Popow, cette cétone aurait son point de fusion à 30° et son point d'ébullition à 320°-321°. D'après Sydney Young [1], la dibenzylcétone fond à 33°,9 et bout à 330°,5.

Par le procédé catalytique, la dibenzylcétone s'obtient facilement en faisant passer sur la thorine ou la zircone les vapeurs d'acide phénylacétique à la température de 430°, qui peut être portée jusqu'à 450°, sans décomposition notable de l'acétone.

C'est ainsi que j'ai obtenu la dibenzylcétone sous la forme de très beaux prismes incolores, fusibles à 33°, et bouillant à 329° sous 753^{mm}.

On connaissait son *oxime* qui fond, d'après Rattner, à 119°,5 et à 118° d'après mes observations.

J'ai préparé, en outre, sa *phénylhydrazone* et sa *semicarbazone*.

La *phénylhydrazone* s'obtient très facilement. Il suffit de mêler la phénylhydrazine (1^g) à la solution de la cétone (1^g) dans 20^{cm^3} d'alcool à 85°, pour que, en ajoutant 2^{cm^3} d'acide acétique, on voie cristalliser en masse l'hydrazone. Les cristaux, toutefois, sont mieux formés lorsque le mélange subit une dizaine de minutes d'ébullition. Ce sont, vus au microscope, des prismes allongés absolument blancs, fusibles à 121° et qui s'altèrent assez vite en prenant une teinte de plus en plus jaune.

---

(1) Sydney Young, *Ch. Soc.*, t. XXXIX, p. 626.

La *semicarbazone* se dépose de la solution alcoolique, où elle s'est formée, en cristaux blancs fusibles à 123°.

Cétones mixtes dérivées de l'acide phénylacétique.

Toutes ces cétones ont été obtenues en faisant passer, à des températures qui seront indiquées pour chacune d'elles, sur la thorine ou la zircone, les vapeurs d'un mélange de 1^{mol} d'acide phénylacétique et de 3^{mol} d'acide, gras, mélange qui est liquide à la température ordinaire.

Dans ces conditions, comme il a été dit, la dibenzylcétone qu'on retrouve toujours dans le liquide recueilli n'y est qu'en petite quantité, en sorte qu'on n'a guère que deux cétones à séparer, ce que rend aisé la différence de leurs points d'ébullition.

La méthylbenzylcétone et l'éthylbenzylcétone étaient déjà connues; les autres ne paraissent pas avoir été signalées. Elles ont toutes une odeur agréable.

La préparation des oximes m'a conduit à des produits huileux, incristallisables. La *phénylhydrazone* de la méthylbenzylcétone était connue, et j'ai préparé, à l'état cristallisé, celle de l'isobutylbenzylcétone; les autres sont liquides. On réussit mieux avec les semicarbazones dont aucune, du moins à ma connaissance, n'avait été préparée et que j'ai toutes obtenues très nettement cristallisées.

Méthylbenzylcétone $C^6H^5—CH^2—CO—CH^3$. — Elle avait été obtenue par Radziszewski en distillant un mélange de phénylacétate et d'acétate de calcium [1]. Popow l'a préparée synthétiquement en faisant réagir le zinc méthyle sur le chlorure de phénylacétyle [2]. Von Miller et Rohde l'ont obtenue par l'action du chlorure de chromyle sur le propylbenzène [3].

---

(1) Radziszewski, *D. ch. Ges.*, t. III, p. 198.

(2) Popow, *D. ch. Ges.*, t. V, p. 500.

(3) Von Miller et Rohde, *D. ch. Ges.*, t. XXIII, p. 1070.

Le procédé catalytique donne aisément, de 390° à 400°, cette cétone mêlée à la propanone et à la dibenzylcétone, dans les proportions suivantes indiquées par la distillation du produit brut recueilli, et préalablement séparé de la couche d'eau :

Températures.	Fractions recueillies pour 100.
60°-120°	34 (propanone)
120-210	2
210-220	48 (méthylbenzylcétone)
220-320	2
320-330	11 (dibenzylcétone)
Résidu	3

Cette distillation montre combien est facile la séparation des cétones dans le cas examiné, et il en est de même pour les cétones qui vont suivre. Ainsi qu'il a été dit plus haut, dans cette distillation le passage d'un produit défini au suivant est marqué par un abaissement de température après lequel, en chauffant davantage, on arrive directement à peu près au point d'ébullition du produit suivant. On voit aussi que la cétone aromatique symétrique, la dibenzylcétone, est en bien moindre proportion dans le mélange, dont il constitue seulement $\frac{1}{10}$, que la cétone grasse symétrique qui s'y trouve dans le rapport de 34 pour 100 et que la méthylbenzylcétone, 48 pour 100.

Préparée de la sorte et rectifiée, la méthylbenzylcétone est un liquide incolore, bouillant à 216°,5 (corr.) sous 755^{mm}; sa densité $d_4^0 = 1{,}019$.

On lui connaissait une *phénylhydrazone* fusible à 83°, ainsi que je l'ai vérifié.

J'ai préparé la *semicarbazone* cristallisée en lamelles qui commencent à le décomposer vers 165°, et se détruisent rapidement, sans fondre, à 180°.

Éthylbenzylcétone $C^6H^5 - CH^2 - CO - CH^2 - CH^3$. — Cette cétone avait été obtenue par Popow en employant

le même procédé que pour l'acétone précédente, c'est-à-dire en faisant agir le chlorure de phénylacétyle sur le zinc éthyle (1). Il avait trouvé 0,998 pour la densité de cette cétone à 17°,5 et 223°-226° pour le point d'ébullition.

Il est aisé de la préparer en catalysant par la thorine ou la zircone un mélange, fait, comme toujours, de 1^{mol} d'acide phénylacétique et de 3^{mol} d'acide propionique. Ce mélange, de même que tous ceux de cette série, est liquide à la température ordinaire, comme il a été dit plus haut.

La réaction se fait bien de 400° à 430°. A cette dernière température, le gaz dégagé renfermait 97 pour 100 de CO^2, ce qui indique que le phénomène de destruction est négligeable.

Le liquide brut recueilli, séparé de la couche d'eau, a donné, à la distillation, les fractionnements suivants :

Températures.	Fractions recueillies pour 100.
95°-110°	45 (propione)
110-225	3
225-235	48 (éthylbenzylcétone)
> 235	4

Par où l'on voit que la cétone aromatique symétrique, la dibenzylcétone, est à peu près exclue du mélange, et que la séparation des deux cétones qui s'y trouvent est une opération des plus simples.

L'éthylbenzylcétone ainsi préparée et rectifiée est un liquide incolore qui bout à 230° (corr.) sous 755^{mm}. Sa densité $d_4^0 = 1,002$.

Sa *semicarbazone* se présente, vue au microscope, sous la forme de prismes fusibles à 135°,5.

(1) Popow, *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, 1872, p. 496.

Propylbenzylcétone

$$C^6H^5-CH^2-CO-CH^2-CH^2-CH^3.$$

— Je l'ai obtenue, aussi facilement que la précédente, par catalyse du mélange d'acide phénylacétique et d'acide butyrique normal à la température de 440°-460°. Le gaz dégagé renfermait 94 pour 100 de CO^2. Le liquide recueilli séparé de la couche d'eau et lavé à la potasse diluée a donné à la distillation :

Températures.	Fractions recueillies. pour 100.
140°-165°	44 (butyrone)
165-235	6
235-255	46 (propylbenzylcétone)
> 255	4

Ici encore, la cétone symétrique grasse et la cétone mixte se forment à peu près exclusivement, et l'on voit, d'après la distillation du liquide brut, que leur séparation se fait sans difficulté.

La propylbenzylcétone est un liquide incolore, bouillant à 244° (corr.) sous 760mm. Sa densité $d_4^0 = 0,984$.

Sa *semicarbazone* cristallise en petits prismes enchevêtrés, fusibles à 82°.

Isopropylbenzylcétone $C^6H^5-CH^2-CO-CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$.

— Le mélange d'acide phénylacétique et d'acide isobutyrique passant sur le catalyseur de 430° à 460° a donné un bon dégagement gazeux avec 94 pour 100 de CO^2.

Le liquide recueilli séparé de l'eau et traité à la potasse diluée a donné à la distillation :

Températures.	Fractions recueillies pour 100.
< 170°	48 (isobutyrone)
170-235	2
235-245	40 (isopropylbenzylcétone)
245-320	3
320-330	7 (dibenzylcétone)

L'isopropylbenzylcétone, ainsi séparée et rectifiée par une nouvelle distillation est un liquide incolore, bouillant à 237° (corr.) sous 760^{mm}. Sa densité d_4^0 = 0,985.

Sa *semicarbazone* cristallise en aiguilles fusibles à 126°, en se décomposant légèrement.

Isobutylbenzylcétone

$$C^6H^5 - CH^2 - CO - CH^2 - CH\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}.$$

— En décomposant par catalyse le mélange d'acide phénylacétique et d'acide isovalérique, j'ai obtenu à 450°-470° un bon dégagement de gaz contenant 93 pour 100 de CO^2.

Le liquide recueilli, après séparation de l'eau et traitement à la potasse diluée, a distillé comme il suit :

Températures.	Fractions recueillies pour 100.
< 180°	48 (isovalérone)
180-245	10
245-260	35 (isobutylbenzylcétone)
260-315	2
315-325	5 (dibenzylcétone)

Entre la cétone symétrique grasse et la cétone mixte aromatique, nous avons un fractionnement plus grand que dans les cas précédents à cause du point d'ébullition de la cétone symétrique grasse qui se rapproche davantage de celui de la cétone mixte. Aussi, pour isoler complètement la cétone mixte et l'avoir à l'état de pureté, il faudra deux et même trois nouvelles distillations.

L'isobutylbenzylcétone est un liquide incolore qui bout à 250°,5 (corr.) sous 760^{mm}. Sa densité d_4^0 = 0,969.

Sa *semicarbazone* se présente en petits prismes fusibles à 80°.

Sa *phénylhydrazone* cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 67°.

IV. — Cétones dérivées de l'acide phénylpropionique.

L'acide phénylpropionique ou hydrocinnamique $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CO^2H$ (phényl-3-propanoïque-1) se prête facilement à la préparation des cétones aromatiques mixtes, sous l'influence catalytique de la thorine ou de la zircone, au voisinage de 430° à 460°. Il fournit également la cétone symétrique, son carboxyle se trouvant, comme pour l'acide phénylacétique, séparé du noyau aromatique par des résidus forméniques.

On aurait donc, avec le mélange de l'acide phénylpropionique et des acides gras $R\,CO^2H$, comme dans le cas de l'acide phénylacétique, formation de trois cétones, dont une mixte et deux symétriques, selon l'équation

$$\begin{aligned} &3\,C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CO^2H + 3\,RCO^2H \\ &\quad = C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CO - CH^2 - CH^2 - C^6H^5 \\ &\qquad + C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - COR + RCOR + 3\,CO^2 + 3\,H^2O. \end{aligned}$$

De même que pour l'acide phénylacétique, en augmentant la proportion de l'acide gras (3^{mol} de cet acide pour 1^{mol} d'acide phénylpropionique), il ne se forme qu'une très petite quantité de cétone symétrique aromatique, et l'on verra, en effet, que, dans ces conditions, le produit recueilli est constitué presque exclusivement par la cétone grasse symétrique et la cétone aromatique mixte. Le mélange des deux acides, fait dans les proportions indiquées, se maintient liquide à la température ordinaire.

J'ai préparé de la sorte les cétones dérivées du mélange de l'acide phénylpropionique avec les acides acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, isovalérique, qui seront décrites dans cet ordre.

Ce sont des liquides incolores, à odeur agréable.

On connaissait le premier terme de la série; les autres ne paraissent pas avoir été signalés.

Leurs *oximes* sont des corps huileux, à part l'oxime

de la benzylacétone qui cristallise en très belles aiguilles.

Les *semicarbazones* de la phénylo-éthylpropylcétone et de la phénylo-éthylisobutylcétone sont : la première, une huile incristallisable ; la seconde, une masse pâteuse. Les autres cétones ont donné des semicarbazones solides et nettement cristallisées [1].

Diphénylpropione

$$C^6H^5-CH^2-CH^2-CO-CH^2-CH^2-C^6H^5.$$

— C'est le nom que j'ai donné à cette cétone nouvelle (diphényl-1.5-pentanone-3) qu'on peut, en effet, considérer comme de la propione $CH^3-CH^2-CO-CH^2-CH^3$, avec deux substitutions phénylées 1,5.

On l'obtient directement en faisant passer sur la thorine, et mieux peut-être sur la zircone, l'acide phénylpropionique seul vers 440°. Il ne faut pas dépasser cette température, car il y a déjà destruction, et le gaz dégagé ne renferme que 85 pour 100 de CO^2; en même temps, il se forme des produits condensés, à points d'ébullition très élevés, qui se déposeraient sur le catalyseur, si on ne les entraînait par un faible courant de gaz inerte.

Dans ces conditions, le rendement a été de 80 pour 100 environ de diphénylpropione par rapport au rendement théorique.

La diphénylpropione est un liquide légèrement coloré en jaune, bouillant à 347°,5 (corr.) sous 760^{mm} $D_4^0 = 1,0356$. Sa *semicarbazone* fond à 105°.

Benzylacétone $C^6H^5-CH^2-CH^2-CO-CH^3$ (phényl-1-butanone-3 ; phénylo-éthylméthylcétone). — Ehrlich a signalé sa production lorsqu'on soumet à une ébullition prolongée un mélange de benzylacétylacétate

[1] J.-B. SENDERENS, *Comptes rendus*, t. CLII, 13 février 1911, p. 384; *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. IX, 1911, p. 949.

d'éthyle et de potasse alcoolique [1]. Jackson la préparait en soumettant à la distillation sèche un mélange d'acétate et d'hydrocinnamate de calcium [2].

Je l'ai obtenue dans de très bonnes conditions par la méthode générale qui consiste à faire passer sur la thorine ou la zircone un mélange de vapeurs d'acide phénylpropionique (1^{mol}) avec 3^{mol} d'un acide gras qui, dans le cas actuel, est l'acide acétique; la température de la réaction étant de 430°-440°, le gaz dégagé renfermait 94 pour 100 de CO^2 et le liquide recueilli séparé de l'eau et après traitement à la potasse diluée a donné à la distillation :

Températures.	Fractions recueillies pour 100.
< 110°	28 (propanone)
110-220	3
220-235	56 (phénylo-éthylméthylcétone)
235-335	3
335-345	13 (diphénylpropione)

Ce qui montre que la phénylo-éthylméthylcétone est facile à séparer du mélange des trois cétones.

Obtenue de la sorte, la benzylacétone est un liquide incolore qui bout à 228°,5 (corr.) sous 750^{mm}. Sa densité $d_4^0 = 0,9877$.

Son *oxime* fond à 80°.

Sa *semicarbazone* fond à 136°.

Phénylpropione. — Je désigne ainsi cette nouvelle cétone qu'on peut considérer comme de la propione $CH^3—CH^2—CO—CH^2—CH^3$, avec une substitution phénylée

$$C^6H^5—CH^2—CH^2—CO—CH^2—CH^3$$

(phényl-1-pentanone-3).

(1) Ehrlich, *Ann. Chem.*, t. CLXXXVII, p. 15.

(2) Jackson, *D. chem. Ges.*, t. XIV, p. 890.



Elle se prépare vers 430° par la catalyse du mélange d'acide phénylpropionique et d'acide propionique, qui donne un liquide passant à la distillation comme il suit :

Températures.	Fractions recueillies. pour 100.
< 125°	46 (propione)
125-240	4
240-260	38 (phénylpropione)
260-320	4
320-340	8 (diphénylpropione)

Séparée de ce mélange et rectifiée, la phénylpropione est un liquide incolore qui bout à 244° (corr.) sous 750mm. Sa densité $d_4^0 = 0{,}9793$.

Sa *semicarbazone* fond à 82°.

Phénylo-éthylpropylcétone

$$C^6H^5-CH^2-CH^2-CO-CH^2-CH^2-CH^3$$

(phényl-1-hexanone-3).

— J'ai préparé cette nouvelle cétone en catalysant à 430°-440° un mélange d'acide phénylpropionique et d'acide butyrique normal. La distillation du produit séparé de la couche d'eau et traité par la potasse a donné :

Températures.	Fractions recueillies pour 100.	
< 140°	traces	
140-160	49	(butyrone)
160-260	4	
260-270	45	(phénylo-éthylpropylcétone)
270-340	2	(diphénylpropione)

On voit, d'après cette distillation, que la cétone symétrique aromatique, la diphénylpropione, ne se forme qu'en très minime quantité, ce qui rend encore plus facile la séparation de la cétone aromatique mixte.

La phénylo-éthylpropylcétone est un liquide incolore qui bout à 263° (corr.) sous 760mm. Sa densité $D_4^0 = 0{,}9719$.

Sa semicarbazone et son oxime sont des huiles incristallisables.

Phénylo-éthylisopropylcétone

$$C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CO - CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

(phényl-1-méthyl-4-pentanone-3). — La catalyse du mélange d'acide phénylpropionique et d'acide isobutyrique, vers 440°, fournit un liquide passant comme il suit à la distillation :

Températures.	Fractions recueillies pour 100.
120°-150°.....	50 (isobutyrone)
150-250.....	3
250-265.....	42 (phénylo-éthylisopropylcétone)
265-340.....	5 (diphénylpropione)

La phénylo-éthylisopropylcétone est un liquide incolore qui bout à 256° (corr.) sous 760mm. Sa densité $d_4^0 = 0,9755$.

Sa *semicarbazone* fond à 86°.

Phénylo-éthylisobutylcétone

$$C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CO - CH^2 - CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

(phényl-1-méthyl-5-hexanone-3). — Par la catalyse d'un mélange d'acide phénylpropionique et d'acide isovalérique, vers 440°, on obtient un liquide qui, séparé de la couche d'eau et après traitement à la potasse, donne à la distillation les fractionnements suivants :

Températures.	Fractions recueillies pour 100.
160°-200°.......	47 (isovalérone)
200-265.......	15
265-275.......	30 (phénylo-éthylisobutylcétone)
> 275.......	8 (diphénylpropione)

Quoique moins facile à rectifier que les cétones mixtes précédentes, comme l'indiquent les résultats de la distillation, la phénylo-éthylisobutylcétone n'exige guère,

après sa première séparation, que deux nouvelles distillations pour donner un produit pur qui bout à 268°,5 (corr.) sous 760^{mm}. Sa densité $D_4^0 = 0,9619$.

V. — Cétones dérivées des acides toluiques, ortho, méta, para.

Avec les acides toluiques, comme il a été dit, la cétone symétrique ne se forme pas; la réaction catalytique ne comporte que la cétone aromatique mixte et la cétone symétrique grasse, avec un rendement sensiblement théorique et conformément à l'équation suivante, dans laquelle R CO. OH représente l'acide gras:

$$C^6H^4(CH^3)CO.OH + 3\,RCO.OH$$
$$= C^6H^4(CH^3)CO.R + RCOR + 2\,CO^2 + 2\,H^2O.$$

La séparation des deux cétones est des plus faciles, comme le montrent les exemples suivants choisis au hasard:

1° Dans la composition du mélange d'acide orthotoluique (1^{ml}) et d'acide acétique (3^{mol}) par la thorine ou la zircone, le liquide recueilli, séparé de sa couche d'eau, a donné, à la distillation, les fractionnements suivants :

Températures.	Fractions recueillies pour 100.
° < 100.........	33 (propanone)
100-208.........	3
208-218.........	62 (orthocrésylméthylcétone)
> 218.........	2

2° Avec le mélange d'acide paratoluique et d'acide propionique, dans les mêmes conditions, on a eu pour la distillation du liquide recueilli :

Températures.	Fractions recueillies pour 100.
° < 130............	48 (propione)
130-236............	1
236-240............	48 (paracrésyléthylcétone)
> 240............	2

3° Avec le mélange d'acide métatoluique et d'acide isobutyrique, le liquide recueilli a donné à la distillation :

Températures.	Fractions recueillies. pour 100.
$<$ 160°.......	48 (isobutyrone)
160-235.......	3
235-237.......	47 (métacrésylisopropylcétone)
$>$ 237.......	2

Ces exemples suffisent pour montrer que la séparation des deux cétones se fait sans aucune difficulté, en raison du très grand écart de leurs points d'ébullition. Aussi, une seule distillation du produit brut suffit-elle généralement pour donner la cétone aromatique pure, comme on vient de le voir pour la paracrésylpropylcétone et pour la métacrésylisopropylcétone.

Il sera donc inutile de donner, pour chaque cétone. les résultats des distillations qui pouvaient présenter de l'intérêt dans le cas des cétones dérivées des acides phénylacétique et phénylpropionique, où il y avait trois cétones en présence, tandis que, pour les crésylcétones, outre qu'il n'y a que deux cétones à séparer, les conditions de cette séparation sont à peu près invariablement les mêmes.

Conformément à l'équation posée plus haut, j'opérais avec un mélange de 1^{mol} d'acide toluique et 3^{mol} d'acide gras. Ce mélange se maintient assez souvent liquide à la température ordinaire. D'autres fois, il faut chauffer légèrement.

Malgré la température assez élevée (460°-470°) qu'exige la marche normale de la réaction, les produits de destruction sont de peu d'importance. Quant aux transpositions moléculaires qui pourraient partiellement s'accomplir à ces températures, la netteté des points d'ébullition des cétones obtenues et des points de fusion de leurs semicarbazones me paraît devoir les faire rejeter.

Les liquides recueillis, une fois séparés de la couche d'eau, étaient lavés à la potasse ou à la soude diluées pour éliminer toute trace d'acide qui n'aurait pas été décomposé et soumis ensuite à la distillation.

Toutes ces cétones sont des liquides incolores, à odeur agréable : odeur légère de citron pour la série ortho; de fenouil pour la série para; peu caractérisée pour la série méta.

Les semicarbazones s'obtiennent facilement à l'état cristallisé par la méthode que j'ai décrite (1).

Parmi les cétones qui vont être exposées, les seules à ma connaissance qui aient été signalées, sont la méta et la paracrésylméthylcétone; toutes les autres seraient des produits nouveaux (2).

1. *Crésylméthylcétones* $C^6H^4(CH^3)CO.CH^3$.

Préparées par la catalyse sur la thorine des mélanges des acides toluiques ortho, méta, para (1^{mol}) avec l'acide acétique (3^{mol}).

Orthocrésylméthylcétone. — Cette cétone, que J. Essner et Gossin supposaient mêlée aux deux suivantes dans la préparation de la métacrésylméthylcétone, ne paraît pas avoir été isolée avant mes expériences. C'est un liquide incolore qui bout à 211° (corr.) sous 745^{mm}. Sa densité $d_4^0 = 1{,}0262$.

Sa *semicarbazone* fond à 192°.

Métacrésylméthylcétone. — J. Essner et Gossin l'obtenaient en chauffant, au réfrigérant à reflux, du toluène avec du chlorure d'acétyle en présence d'une petite quantité de chlorure d'aluminium, jusqu'à ce qu'il ne se déga-

(1) J.-B. Senderens, *Comptes rendus*, t. CL, p. 1336; *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. VII, p. 651.

(2) J.-B. Senderens, *Comptes rendus*, t. CLII, 9 janvier 1911, p. 90.



geât plus d'acide chlorhydrique. Le produit de la réaction, décomposé par l'eau et débarrassé du toluène, bout entre 218° et 226°, et, après rectification, à 224°-225° (*Bull. Soc. chim.* 2e série, t. XLII, p. 95). D'après Buchka et Irish, cette cétone, qu'ils préparaient en distillant un mélange de *m*-toluate et d'acétate de calcium, aurait comme point d'ébullition 218°-220° (*D. chem. Ges.*, t. XX, p. 1766).

Préparée par catalyse, la métacrésylméthylcétone bout à 221° (corr.) sous 745mm. Sa densité $d_4^0 = 1{,}0165$.

Sa *semicarbazone* fond à 188°, en se décomposant partiellement.

Paracrésylméthylcétone. — Ce composé avait été obtenu de plusieurs manières différentes :

1° Par l'action de l'anhydride acétique sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium, à la température de l'ébullition (Michaëlis et Gleichmann, *D. ch. Ges.*, t. XV, p. 234);

2° En traitant à froid par le chlorure d'acétyle une solution sulfocarbonique de toluène contenant du chlorure d'aluminium (Claus et Rieder, *D. ch. Ges.*, t. XIX, p. 234);

3° Dans l'oxydation du cymène par l'acide nitrique étendu (Widman et Bladin, *D. chem. Ges.*, t. XIX, p. 587);

4° Elle se produirait aussi, en même temps que l'aldéhyde *p*-méthylhydratropique, dans l'action du chlorure de chromyle sur le cymène (Errera, *Gazz. chim. ital.*, t. XXI, p. 76).

Le point d'ébullition de cette cétone varie selon les auteurs : 217° (Michaëlis); 220° (Claus); 222°,5-224° (Widman).

Préparée par catalyse, elle bout à 224°,5 (corr.) sous 745mm. Sa densité $d_4^0 = 1{,}0150$.

Sa *semicarbazone* fond à 200°.

On voit, par la préparation de cette cétone et de celle qui la précède, combien les méthodes employées avant le

procédé catalytique étaient à la fois pénibles et défectueuses. C'est pour ces raisons sans doute qu'on a renoncé à les appliquer à la préparation d'autres cétones dérivées des acides toluiques, alors que la catalyse permet de les obtenir avec la même facilité que les précédentes.

2. *Crésyléthylcétones* $C^6H^4(CH^3)CO - CH^2 - CH^3$.

Préparées par le mélange des acides toluiques avec l'acide propionique.

Orthocrésyléthylcétone. — Bout à 224° (corr.) sous 745mm. $d_4^0 = 1{,}0119$. Sa *semicarbazone* fond à 169°.

Métacrésyléthylcétone. — Bout à 234° (corr.) sous 745mm. $d_4^0 = 1{,}0059$. Sa *semicarbazone* fond à 166°.

Paracrésyléthylcétone. — Bout à 238° (corr.) sous 745mm. $d_4^0 = 1{,}0053$. Sa *semicarbazone* fond à 180°.

3. *Crésylpropylcétones* $C^6H^4(CH^3)CO - CH^2 - CH^2 - CH^3$.

Préparées par le mélange des acides toluiques avec l'acide butyrique.

Orthocrésylpropylcétone. — Bout à 238,5° (corr.) sous 758mm. $d_4^0 = 0{,}9936$. Sa *semicarbazone* fond à 176°.

Métacrésylpropylcétone. — Bout à 247° (corr.) sous 758mm. $d_4^0 = 0{,}9882$. Sa *semicarbazone* fond à 152°.

Paracrésylpropylcétone. — Bout à 251°,5 (corr.) sous 758mm. $d_4^0 = 0{,}9774$. Sa *semicarbazone* fond à 190°.

4. *Crésylisopropylcétones* $C^6H^4(CH^3)CO - CH\begin{smallmatrix}\diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3\end{smallmatrix}$.

Préparées par le mélange des acides toluiques avec l'acide isobutyrique.

Orthocrésylisopropylcétone. — Bout à 230° (corr.) sous 758mm. d_4^0 = 0,9858. Sa *semicarbazone* est un liquide huileux incristallisable.

Métacrésylisopropylcétone. — Bout à 238° (corr.) sous 758mm. d_4^0 = 0,9841. Sa *semicarbazone* fond à 120°.

Paracrésylisopropylcétone. — Bout à 243° (corr.) sous 758mm. d_4^0 = 0,9778. Sa *semicarbazone* fond à 101°.

5. *Crésylisobutylcétones* $C^6H^4(CH^3)\,CO\,CH^2 - CH\langle{}^{CH^3}_{CH^3}$.

Préparées par le mélange des acides toluiques avec l'acide isovalérique.

Orthocrésylisobutylcétone. — Bout à 247°,5 (corr.) sous 758mm. d_4^0 = 0,9744. Sa *semicarbazone* fond à 166°.

Métacrésylisobutylcétone. — Bout à 254° (corr.) sous 758mm. d_4^0 = 0,9712. Sa *semicarbazone* fond à 172°.

Paracrésylisobutylcétone. — Bout à 259° (corr.) sous 758mm. d_4^0 = 0,9707. Sa *semicarbazone* fond à 212°.

L'examen comparatif des points d'ébullition des cétones énumérées se prête aux constatations suivantes :

1° Ces points d'ébullition s'élèvent d'une façon assez régulière pour chacune des cétones en passant de l'ortho au méta et du méta au para.

On a, en effet, pour les méthyl, éthyl, propylcrésylcétones :

	Points d'ébullition.	Différences
Orthométhylcrésylcétone...	211°	
		10°
Méta....................	221	
		3,5
Para....................	224,5	
Orthoéthylcrésylcétone....	224	
		10
Méta....................	234	
		4
Para....................	248	

	Points d'ébullition.	
Orthopropylcrésylcétone...	238°,5	8°,5
Méta....................	247	4,5
Para....................	251,5	

De même pour les isopropyl et isobutylcétones :

Orthoisopropylcrésylcétone.	230°	8°
Méta....................	238	5
Para....................	243	
Orthoisobutylcrésylcétone..	247,5	6,5
Méta....................	254	5
Para....................	259	

2° Dans une même série ortho, méta ou para, le point d'ébullition s'élève régulièrement avec le poids moléculaire de la cétone :

	Points d'ébullition.	
Série ortho.		
Méthylcrésylcétone........	211°	13°
Éthylcrésylcétone.........	224	14,5
Propylcrésylcétone........	238,5	
Série méta.		
Méthylcrésylcétone........	221	13
Éthylcrésylcétone.........	234	13
Propylcrésylcétone........	247	
Série para.		
Méthylcrésylcétone........	224,5	13,5
Éthylcrésylcétone.........	238	13,5
Propylcrésylcétone........	251,5	
Série ortho.		
Isopropylcrésylcétone......	230	17,5
Isobutylcrésylcétone.......	247,5	

	Points d'ébullition.	
Série méta.		
Isopropylcrésylcétone......	238°	16°
Isobutylcrésylcétone.......	254	
Série para.		
Isopropylcrésylcétone......	243	16
Isobutylcrésylcétone.......	259	

3° Pour deux cétones isomères appartenant à la même série ortho, méta ou para, le point d'ébullition s'abaisse régulièrement avec la complication de la molécule :

	Points d'ébullition.	
Série ortho.		
Propylcrésylcétone.......	238°,5	—8°,5
Isopropylcrésylcétone.....	230	
Série méta.		
Propylcrésylcétone.......	247	—9
Isopropylcrésylcétone.....	238	
Série para.		
Propylcrésylcétone.......	251,5	—8,5
Isopropylcrésylcétone.....	243	

Les densités présentent des différences moins nettes et, en outre, de sens inverse, c'est-à-dire qu'elles augmentent quand les points d'ébullition diminuent, exception faite pour le troisième cas.

VI. — Cétones diverses.

Les résultats obtenus avec les acides aromatiques précédents se sont retrouvés avec les acides naphtoïques α et β. Ainsi, les vapeurs d'un mélange d'acide naphtoïque α (1^{mol}) et d'acide acétique (3^{mol}), passant sur la thorine à 430°-455°, ont donné un gaz qui renfermait 94 pour 100

d'anhydride carbonique, et le liquide recueilli, après lavage à la soude diluée, a fourni à la distillation :

Températures.	Fractions recueillies pour 100.
< 100°	30 (propanone)
100-280	5
280-298	62 (méthylnaphtylcétone)
> 298	3 (résidu goudronneux).

Ce résidu goudronneux provient des produits de destruction. On n'y trouve pas la cétone aromatique symétrique, la dinaphtylcétone, conformément à l'observation déjà faite, que pour les acides aromatiques où le carboxyle est uni directement au noyau, cette cétone symétrique ne se forme pas. On ne la trouve pas davantage dans le liquide fourni par le mélange des vapeurs de l'acide naphtoïque α et de l'acide isovalérique qui, passant à 460°-470° sur la thorine, donne à la distillation :

Températures.	Fractions recueillies pour 100.
< 180°	47 (isovalérone)
180-315	3
315-320	48 (isobutylnaphtylcétone)
< 320	2

Il m'a suffi de constater que le procédé catalytique s'appliquait très bien à la préparation des naphtylcétones, sans aller plus loin, ces cétones ayant été obtenues par divers chimistes et, principalement, par M. Rousset qui en a fait l'objet d'une étude approfondie (1).

Que donnera ce procédé catalytique avec les acides bibasiques tels que l'acide succinique, l'acide phtalique et le mélange de ces acides avec les acides gras? C'est une

(1) Rousset, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XV, p. 58-78 et 633-638; t. XVII, p. 300-313.

question que je me propose de mettre à l'étude, mais je crois être à peu près renseigné sur ce qui se passe avec les acides non saturés, comme l'acide crotonique et l'acide cinnamique.

Les cétones non saturées ont été, dans ces dernières années, l'objet de travaux remarquables. Qu'il me suffise de citer les belles recherches de MM. Blaise et Maire (1), de M. Darzens (2), de MM. Bodroux et Taboury (3) et enfin les travaux classiques de M. Moureu avec la collaboration de MM. Delange et Brachin (4).

On pouvait espérer qu'avec la méthode catalytique on arriverait à préparer ces cétones non saturées et que, l'acide butyrique, par exemple, donnant la butyrone, l'acide crotonique fournirait la cétone non saturée correspondante, d'après l'équation

$$2\,CH^3-CH=CH-CO^2H = CH^3-CH$$
$$=CH-CO-CH=CH-CH^3+CO^2+H^2O.$$

De même, l'acide hydrocinnamique donnant la diphénylpropione, il semblait que l'acide cinnamique conduirait à la dicinnaménylcétone, et qu'avec les acides gras il fournirait des cétones aromatiques mixtes non saturées, telles que l'acétocinnamone $C^6H^5-CH=CH-CO-CH^3$.

J'ai d'abord opéré avec l'acide crotonique ordinaire employé seul, dont j'ai fait passer les vapeurs dans un tube de verre, en l'absence de tout catalyseur, à diverses températures.

A 436°, il n'y a pas eu le moindre dégagement de gaz.

---

(1) Blaise et Maire, *Comptes rendus*, t. CXLV, p. 73.

(2) Darzens, *Comptes rendus*, t. CL, p. 797, et avec M. Rost, t. CLI, p. 758.

(3) Bodroux et Taboury, *Comptes rendus*, t. CXLIX, p. 422.

(4) Moureu et Delange, *Comptes rendus*, t. CXXXI, 1900, p. 710. — Moureu et Brachin, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 294.

A 480°, le gaz se dégageait avec une vitesse de $3^{cm^3},5$ par minute et renfermait 48 pour 100 de CO^2 et 20 pour 100 de carbure éthylénique.

Je pouvais donc, dans les opérations de catalyse, me tenir à des températures voisines de 436°, sans craindre une destruction de l'acide crotonique par la seule action de la chaleur.

D'après ces données, j'ai dirigé les vapeurs de cet acide sur la thorine à 425°-430°. Le gaz se dégageait assez abondamment, renfermant 90 pour 100 de CO^2. J'ai recueillli un liquide qui, séparé de la couche d'eau, a été distillé et j'ai remarqué que la température de l'ébullition montait graduellement de 110° jusqu'à 330°, sans qu'il se produisît jamais un temps d'arrêt, ce qui indiquait que si la cétone s'était formée, elle n'était qu'en très petite quantité. Dans le ballon, il y avait un fort résidu goudronneux.

Avec le mélange de l'acide crotonique avec les acides acétique et propionique, j'ai obtenu des résultats semblables. C'est ainsi que le premier mélange (acide crotonique et acide acétique) a distillé, d'abord au-dessous de 100° (propanone), puis la température est montée directement au-dessus de 200°, sans aucun arrêt, et le ballon ne renfermait que du goudron. Or, la méthylpropénylcétone qu'on aurait dû obtenir bout à 120°-121°.

L'acide cinnamique seul ou mêlé aux acides gras se comporte de la même manière en présence de la thorine. Mêlé, par exemple, avec l'acide acétique, il fournit à la température de 420° un liquide qui, à la distillation, passe pour une bonne partie jusqu'à 130° (propanone), puis la température monte sans arrêt jusqu'à 320°, et il reste dans le ballon un résidu noir solide. Or, l'acétocinnamone, $C^6H^5-CH=CH-CO-CH^3$, qui aurait dû se produire dans cette réaction, bout à 260°-262°.

Dans tous ces cas, c'est la cétone symétrique de l'acide gras qu'on obtient, tandis que l'acide non saturé fournit

principalement des produits de destruction. Se forme-t-il en même temps de petites quantités de cétone non saturée, je n'ai même pas essayé de le chercher, attendu que, dans ces études, mon but, comme il sera dit plus loin, a été d'obtenir une préparation pratique des cétones et non une simple formation, laquelle, dès lors, ne pouvait m'offrir aucun intérêt.

Une application intéressante des méthodes catalytiques exposées dans cette étude est celle qui a été faite par M. L. Michiels et qui l'a conduit à la préparation de la ditriméthylène-cétone, en dirigeant sur la thorine chauffée à 400° l'acide éthyléno-acétique :

$$2\,\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\!\!>CH - CO.OH$$

acide éthyléno-acétique

$$= \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\!\!>CH - CO - CH<\!\!\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} + CO^2 + H^2O.$$

ditriméthylène-cétone.

Ce chimiste est arrivé au même résultat en faisant passer sur l'alumine l'éther éthylique de l'acide éthyléno-acétique dans les conditions que j'ai indiquées.

Malheureusement, dans les deux cas, la réaction est accompagnée d'une forte carbonisation, indice de la destruction partielle de la cétone formée, à la température de 400° (1).

CHAPITRE VI.

Interprétation des résultats et Conclusions.

I. — Interprétation des résultats.

En comparant les résultats fournis par les divers catalyseurs pour la transformation des acides organiques en

(1) Louis Michiels, *Soc. chim. de Belgique*, t. XXIV, p. 397; *Bull. Acad. roy. de Belgique*, n° 1, janvier 1912.

cétones, on peut arriver à se rendre compte du mécanisme qui préside à cette transformation.

Ainsi que pour le dédoublement catalytique des alcools en eau et carbure éthylénique, j'avais cru tout d'abord que les catalyseurs transformaient les acides organiques en cétones en s'emparant d'une molécule d'eau pour former des hydrates temporaires.

La réaction se serait passée en deux phases : dans la première, on aurait l'anhydride d'acide, par exemple, avec l'acide acétique

$$\begin{matrix} CH^3 - CO.O\boxed{H} \\ CH^3 - CO.\boxed{OH} \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix}\!\!>O.$$

Puis, cet anhydride se trouvait lui-même décomposé en donnant la cétone

$$\begin{matrix} CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix}\!\!>O = CO^2 + CH^3 - CO - CH^3.$$

J'avais, en effet, remarqué que des vapeurs d'anhydride d'acide, passant sur les catalyseurs convenablement chauffés, déterminaient cette dernière réaction [1].

Mais si la formation d'hydrates temporaires du catalyseur expliquait la première de ces deux réactions, il restait encore à expliquer la seconde qui doit se faire par un mécanisme tout à fait différent.

Au surplus, il faut bien reconnaître que les meilleurs catalyseurs déshydratants des alcools, le sulfate et le silicate d'alumine, sont incapables d'agir sur les acides pour donner des cétones. L'alumine elle-même, cet agent par excellence de la déshydratation catalytique des alcools, n'est vis-à-vis des acides qu'un médiocre catalyseur. Au contraire, la thorine, la zircone et l'uranyle, qui déshydratent mal les alcools, ces deux derniers surtout, sont les

---

(1) J.-B. SENDERENS, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, p. 927.

meilleurs transformateurs des acides organiques en cétones.

Ces considérations, jointes aux observations recueillies dans l'étude comparative des catalyseurs des acides, m'ont conduit, en ce qui concerne la préparation catalytique des cétones, à modifier ma première interprétation. Au lieu d'une simple déshydratation, qui n'était d'ailleurs qu'une explication incomplète, je vis dans la décomposition catalytique des acides une combinaison temporaire de ces acides avec le catalyseur, laquelle, par sa destruction, fournissait la cétone (1). Si l'on admet ensuite que ces combinaisons renferment en même temps des hydrates instables, on arrive à une théorie qui réunit les deux interprétations et dans laquelle le mécanisme de la transformation catalytique des acides en cétones me paraît entièrement expliqué.

Prenons comme exemple la propanone qui s'obtient en faisant passer les vapeurs d'acide acétique sur la thorine, au-dessus de 250°.

On aura d'abord

$$2\,CH^3.CO.OH + Th\,O^2 = \begin{matrix} CH^3.CO.O \\ CH^3.CO.O \end{matrix}\!\!>\!Th\,(OH)^2,$$

c'est-à-dire un acétate basique de thorium, d'ailleurs connu, lequel serait instable à la température où l'on opère, et se détruirait en donnant l'acétone et régénérant la thorine

$$\begin{matrix} CH^3CO.O \\ CH^3CO.O \end{matrix}\!\!>\!Th\,(OH)^2 = CH^3.CO.CH^3 + CO^2 + H^2O + Th\,O^2.$$

La zircone et l'uranyle formeraient, avec les divers acides gras ou aromatiques, des combinaisons tempo-

---

(1) J.-B. Senderens, *Comptes rendus*, t. CXLIX, 19 juillet 1909, p. 213.



raires, comme la thorine, et de leur destruction résulteraient les cétones.

A vrai dire, on n'observe pas ces combinaisons aux zones de température où la réaction catalytique avec ces trois oxydes commence à se manifester, mais ce n'est pas une raison pour les exclure, car ce qui se passe avec la chaux et les oxydes de cadmium et de zinc tend, au contraire, à les faire supposer. Avec l'oxyde de zinc, par exemple, et l'acide acétique, il se forme exclusivement de l'acétate de zinc jusqu'à la température de 280°, au-dessus de laquelle l'acétate commence à se détruire. Vers 300°, la formation l'emporte encore sur la destruction, car on voit le sel se déposer à l'état liquide ou solide sur les parois du tube. Mais, à mesure que la température s'élève, la vitesse de destruction augmente, et, au-dessus de 400°, lorsque la destruction de l'acétate de zinc est à peu près égale à sa formation, les gouttelettes et la matière solide disparaissent, ce qui pourrait faire croire à la décomposition directe et immédiate de l'acide par son simple contact avec l'oxyde de zinc. Mais ici, nous sommes avertis que l'acétate continue à se former par la disparition progressive, à l'entrée du tube, de l'oxyde de zinc, disparition qui ne peut s'expliquer que par la formation de l'acétate suivie de sa sublimation qui l'emporte sur le trajet du tube où il se détruit par la simple action de la chaleur.

Cette particularité fait défaut pour la thorine, la zircone et l'uranyle, mais la réaction fondamentale ne peut manquer d'être la même et de se produire selon le même mécanisme. Ces trois oxydes agiraient donc sur les acides organiques pour former avec eux les combinaisons temporaires des équations posées plus haut, et ce serait à l'instabilité spéciale de ces combinaisons qu'ils devraient la propriété de transformer les acides organiques à peu près exclusivement en cétones. Grâce, en effet, à cette instabilité, ces combinaisons se décomposent à une température

suffisamment basse pour que les cétones seules se forment à l'exclusion de tout autre produit pyrogéné.

Deux facteurs, par conséquent, interviendraient dans la catalyse des acides organiques : la formation d'une combinaison saline avec le catalyseur, et puis sa destruction. Avec la chaux, les oxydes de zinc et de cadmium, c'est sûrement la destruction du sel qui devient de plus en plus difficile à mesure que les acides sont plus riches en carbone; avec les oxydes chromique, ferrique, l'alumine et le cuivre, ce pourrait être la formation; tandis qu'au contraire, la formation et la destruction de leurs combinaisons avec les divers acides organiques se feraient toujours à peu près avec une égale facilité pour la thorine, la zircone et les oxydes d'uranium.

Si l'on compare les formules de ces composés temporaires $Th(OH)^2\ (C^2H^3O^2)^2$ avec celles que, dans mon dernier Mémoire [1], j'avais adoptées pour la déshydratation des alcools $Al^2O^2(OH)(C^2H^5O)$, on trouvera une analogie qui m'avait échappé dans mes premières interprétations. Ce sont, dans les deux cas, un hydrate auquel est, de plus uni, soit un résidu d'acide, soit un résidu d'alcool.

II. — Conclusion.

On a pu voir, par l'exposé de ces recherches, que la préparation catalytique des cétones grasses et aromatiques est un procédé pratique qui permet d'obtenir facilement ces composés et avec des rendements le plus souvent voisins de la théorie. Afin qu'on pût, en toute certitude, se rendre compte de ces rendements, j'ai cité plusieurs exemples de distillations, qui montrent que les produits, autres que les cétones, constituent un résidu à peu près insignifiant. Il n'est pas inutile d'être bien

---

(1) J.-B. Senderens, *Ann. de Chim. et de Phys.*, avril 1912.

renseigné sur la manière dont les rendements s'apprécient, car il arrive assez fréquemment que des méthodes sont présentées comme donnant les 90 ou 95 pour 100 de la théorie, alors qu'on arrive à peine aux 10 pour 100, sous prétexte que dans le produit obtenu il reste 80 ou 85 pour 100 de matière première non altérée, laquelle ne doit pas entrer en ligne de compte, puisqu'elle peut servir à de nouvelles opérations. De pareilles évaluations, comme je m'en suis bien des fois aperçu, sont sujettes à de graves erreurs; et, par ailleurs, je me suis assez mal trouvé de la repasse, sur les catalyseurs, de produits mal transformés, pour que je cherche toujours à régler la marche des opérations de telle façon que la réaction soit complète et la transformation totale. Voilà pourquoi, dans le cours de ce travail, lorsque j'annonçais des rendements de 95 ou de 98 pour 100, cela signifiait que le liquide recueilli renfermait les 95 ou 98 pour 100 du rendement théorique en cétone, sans me préoccuper si le résidu était, ou un produit de destruction ou de l'acide non décomposé. Au surplus, en ce qui concerne cet acide qui aurait échappé à la réaction, il ne pouvait y en avoir la plupart du temps que des traces, car le traitement à la soude du liquide recueilli ne provoquait pas le moindre échauffement. Dans les cas très rares où le liquide s'échauffait, c'est que l'opération avait été mal conduite, par suite d'un mauvais réglage de la température ou du débit de l'acide, qu'il était facile de corriger.

SUR UN GALVANOMÈTRE AMORTI A AIMANT MOBILE;

Par M. Ch. FÉRY.

On peut considérer un galvanomètre comme un moteur de très faible puissance, dont le travail est employé à tordre le fil de suspension.

L'unité angulaire de déviation (1^{mm} sur une échelle à 1^{m}) sera obtenue avec une dépense d'énergie électrique d'autant plus faible que le torque du fil sera moindre et que le rendement électrique du moteur magnéto-électrique (aimant et bobine) sera lui-même plus élevé.

Ce rendement est très élevé dans les galvanomètres à bobine mobile, mais le torque de la suspension est, d'autre part, toujours assez grand. Dans ces appareils, la sensibilité est limitée par l'amortissement qui peut prendre une valeur excessive.

Dans les galvanomètres à aimant mobile, au contraire, l'amortissement dû aux courants induits par les déplacements des aiguilles est toujours insuffisant et force à recourir à un amortissement auxiliaire.

Il m'a semblé que, si l'on parvenait à augmenter l'amortissement propre du galvanomètre, en l'amenant à sa valeur critique, on augmenterait également la sensibilité ou, en d'autres termes, on diminuerait la dépense électrique nécessaire pour obtenir l'unité de déviation angulaire.

Dans tous les galvanomètres actuels à aimant mobile, le fil de la bobine entoure les deux pôles de l'aimant, de sorte que la spire intérieure doit avoir au moins comme diamètre la longueur du barreau.

Il n'en est plus de même si l'un des pôles seulement est soumis à l'action de la bobine.

Dans ce cas, on comprend facilement que, pour un déplacement donné du pôle, la variation de l'angle solide, sous-tendu par le pourtour du feuillet magnétique, est d'autant plus grande que ce feuillet est de plus petit diamètre.

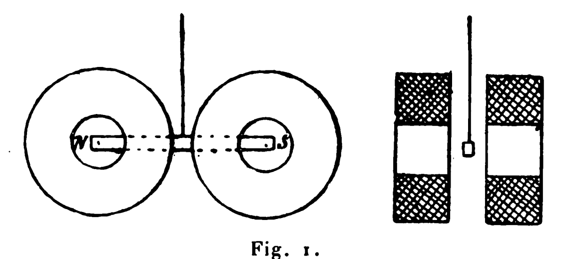


Fig. 1.

Il en résulte deux avantages immédiats : 1° augmentation de la force contre-électromotrice due au déplacement de ce pôle; 2° diminution de résistance de la spire considérée.

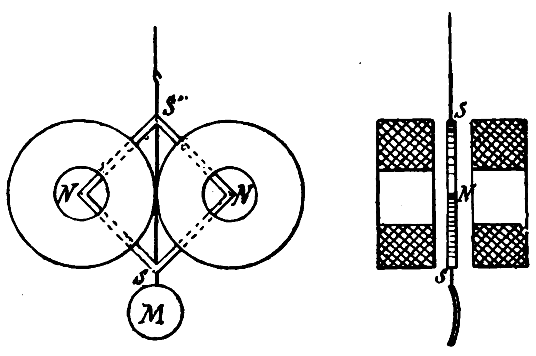


Fig. 2.

Ces deux causes font que, mise en court circuit, la bobine se trouve parcourue, pendant le déplacement de l'aimant, par des courants assez intenses pour produire un amortissement important.

La réalisation de ces conditions peut s'obtenir simplement en plaçant chaque pôle de l'aimant suspendu entre

deux paires de bobines plates assez rapprochées pour constituer sensiblement un solénoïde unique (*fig.* 1).

La figure 2 montre une des formes qu'on peut donner à un équipage astatique ; il est constitué par la réunion de quatre barreaux identiques réunis deux à deux par leurs pôles de même nom.

Un galvanomètre d'essai, monté ainsi (*fig.* 2) donne 1^{mm} à 1^{m} pour un courant de 8×10^{-10} ampère ; la résistance des quatre bobines en série n'est que de 2 ohms. Chaque bobine dont le diamètre extérieur est de 12^{mm} porte 160 tours de fil de $0^{mm},5$. La durée de l'oscillation est de 15 secondes. L'emploi d'une cuirasse et d'un fil de quartz permettra sans doute de perfectionner encore l'instrument.

CONDUCTIBILITÉ INTERMITTENTE DES MINCES COUCHES DIÉLECTRIQUES ;

PAR M. ÉDOUARD BRANLY.

Un radioconducteur est un contact imparfait entre deux substances conductrices, qui jouit de propriétés spéciales. Comme je l'ai fait voir, il offre une grande résistance électrique à un courant de faible voltage, mais il perd une partie de sa résistance, d'une façon plus ou moins persistante, quand il est parcouru par les courants induits oscillatoires que fait naître à distance dans des conducteurs une étincelle de décharge de condensateur. Un choc, en rapport avec l'effet de l'étincelle, peut lui rendre la résistance perdue. Lorsqu'un réglage relatif de l'étincelle et du choc a été convenablement établi, la répétition d'étincelles et de chocs, qui se succèdent alternativement, détermine dans le radioconducteur une conductibilité

intermittente utilisable pour la réalisation ou pour l'arrêt, sans fil de ligne, de phénomènes commandés à volonté par l'émission d'étincelles.

Le mécanisme de l'action des courants oscillatoires n'a pas été précisé. En ce qui concerne le choc, j'ai montré, par des expériences très variées, que son effet ne devait pas être interprété comme on paraissait disposé à le faire, à propos du tube à limaille, en supposant qu'il s'agissait d'une nouvelle distribution de grains conducteurs qui seraient secoués comme dans un sac. L'effet du choc est indépendant d'une mobilité apparente des molécules de la substance qui sépare les deux faces du contact imparfait. J'ai comparé, dès le début, l'action du choc sur un radioconducteur à l'action du choc sur un aimant, en insistant en même temps sur des analogies que les phénomènes de conductibilité intermittente présentent avec les phénomènes de magnétisme et de polarisation électrique.

En disant qu'un radioconducteur est un contact imparfait, on laisse entendre qu'il y a, dans la région du contact, un espace trouble qui est le siège de modifications introduites d'abord par les courants de l'étincelle, puis par le choc. En énumérant les hypothèses qui sont susceptibles d'être invoquées pour une explication du genre de conductibilité observé, je me suis attaché autrefois de préférence à l'une d'elles : *la conductibilité d'un radioconducteur est la conductibilité du diélectrique mince* interposé entre les deux conducteurs du contact imparfait, et les phénomènes spéciaux observés sont *particuliers à la conductibilité de couches diélectriques de très faible épaisseur*. Les résultats que je présente actuellement paraissent confirmer l'hypothèse que j'avais formulée. La conductibilité des couches minces diélectriques est progressive et elle varie avec leur compression; pour la suivre, j'ai fait usage de dispositifs qui demandent une description.

Mode opératoire. — Entre deux disques métalliques horizontaux, de 32^{mm} de diamètre, dressés, parfaitement plans sur leurs faces en regard, et servant d'électrodes, se trouve interposée une mince couche diélectrique. Le système des disques et de la couche diélectrique est serré, à une pression graduellement croissante, entre un plafond fixe et la plate-forme d'un piston plein mobile, horizontale comme le plafond. Le piston s'élève par la poussée d'une pression gazeuse qui le fait monter verticalement, en glissant à frottement doux contre les parois intérieures d'un cylindre bien tourné. La pression motrice du gaz est mesurée par un manomètre à mercure. Quand le poids du piston soulevé est équilibré par une pression suffisante, tout accroissement de pression produit un serrage de la couche mince comprise entre les deux disques. Un des deux disques, recouvert par la couche du diélectrique et soulevé par le piston, vient appliquer la face supérieure du diélectrique contre la face inférieure du second disque qui est fixé au-dessous du plafond. Au voisinage de la pression qui établit le contact, le piston doit être soulevé très lentement afin que, par un glissement d'une surface sphérique convexe sur une surface huilée de même courbure, le disque inférieur, solidaire de la surface convexe, puisse s'incliner légèrement, s'il y a lieu, et s'applique exactement sur le plan du disque supérieur. Les appareils de compression, construits entièrement dans mon laboratoire, permettent d'exercer des pressions qui se maintiennent fixes pendant un *temps quelconque*, après la fermeture des robinets d'accès et de sortie du gaz qui pousse le piston. Les pressions exercées peuvent atteindre 3^{kg} par centimètre carré de la surface horizontale des disques.

Les deux disques sont intercalés dans le circuit d'une pile avec un galvanomètre à réflexion de 1000 ohms, ou plus, de résistance.

Les *piles* employées à fournir le courant destiné à tra-

verser la lame diélectrique sont : une pile thermo-électrique d'éléments bismuth-argent, à températures réglées (habituellement 95°-15°); un élément zinc-cadmium, à sulfates; un élément zinc-cuivre, à sulfates (Daniell). Les forces électromotrices de ces piles sont déterminées successivement avec une précision suffisante dans un circuit qui ne comprend, avec chacune d'elles, qu'un galvanomètre fonctionnant en voltmètre.

La *nature des disques* a été variable; bien que leur substance exerce souvent une influence, je n'en ai pas fait jusqu'ici l'objet d'une recherche suivie; j'ai employé surtout des disques parfaitement plans en argent, cuivre et cobalt.

Toutes les *lames minces diélectriques* intercalées se sont comportées de la même manière. Leur choix n'a eu pour motif que la facilité de les rencontrer ou de les préparer. Ce furent des feuilles de gutta-percha laminées dont l'épaisseur a varié de 25 microns à 10 microns, cette dernière épaisseur étant obtenue par extension directe, des lames de collodion photographique de 15 à 10 microns, *certaines* feuilles de mica de 5 microns et au-dessous, des couches de résine copal d'une solution dans l'éther, de gomme laque d'une solution alcoolique, de celluloïd d'une solution dans l'acétone, des enduits de paraffine appliqués à chaud et refroidis. La paraffine et les couches obtenues par évaporation d'une dissolution avaient été étendues sur la face supérieure du disque qui était soulevé par le piston de la pompe.

La pompe de compression, avec les disques à diélectrique qu'elle porte, est soustraite, par son mode de suspension, aux trépidations extérieures.

Résultats. — *Production de la conductibilité.* — Toutes les lames minces se sont montrées *conductrices* pour une certaine pression, généralement inférieure à un demi-kilogramme par centimètre carré est souvent beaucoup

plus faible avec une force électromotrice suffisante. Leur conductibilité s'est montrée, dans une certaine mesure, *comparable à la conductibilité des conducteurs métalliques;* il n'y avait pas de polarisation et la déviation du galvanomètre était, pour de petites forces électromotrices, proportionnelle à la force électromotrice, doublant, triplant en même temps qu'elle.

On faisait, autant que possible, d'abord usage de la pile thermo-électrique. Lorsque la conductibilité venait d'être établie par pression et que la déviation du galvanomètre était encore loin d'atteindre la déviation maximum, on maintenait, à un certain moment, la pression fixe et l'on effectuait les mesures des déviations. La déviation *maximum* était celle qu'on obtenait en laissant en dehors du circuit les disques et le diélectrique; la comparaison des déviations maxima donnait, comme on l'a vu, les rapports des forces électromotrices des piles.

Alors même que la pression était maintenue fixe, il y avait habituellement tendance à un accroissement de conductibilité; cet accroissement de conductibilité était accompagné de quelques oscillations et l'on devait alors effectuer rapidement les mesures. On notait les nombres correspondant à 10, puis à 4 éléments thermo-électriques. Pour ces éléments, il y avait constamment proportionnalité de la déviation à la force électromotrice, elle se poursuivait souvent avec l'élément zinc-cadmium, rarement avec l'élément Daniell; avec ce dernier la déviation était habituellement trop forte. L'accroissement très notable de conductibilité que déterminait l'introduction momentanée de l'élément Daniell dans le circuit des disques persistait en grande partie quand on revenait aux éléments thermo-électriques.

La résistance de la couche mince diélectrique était obtenue en substituant, dans le circuit, des résistances

au système des disques, de façon à obtenir la même déviation du galvanomètre.

Actions de l'étincelle et du choc. — Quand une conductibilité suffisante avec 1, 4 ou 10 éléments thermo-électriques avait été acquise, une étincelle de décharge de condensateur produite à distance diminuait brusquement et notablement la résistance d'une façon persistante, un choc approprié la rétablissait. Les conditions de conductibilité pour une étincelle donnée, et de choc par rapport à l'étincelle, doivent être cherchées pour obtenir le meilleur effet. Pour une même étincelle et pour un même choc qui se correspondent, la répétition des alternatives de conductibilité et de résistance se réalise régulièrement. Si l'étincelle a agi assez vivement pour donner une déviation voisine du maximum, la conductibilité est devenue trop forte et l'effet du choc est insuffisant pour bien rétablir la résistance; toutefois en réduisant le nombre des éléments thermo-électriques à un seul, l'action du choc est facilitée.

Lorsqu'un accroissement de conductibilité avait été obtenu par l'étincelle, la *proportionnalité* entre les déviations et le nombre des éléments du circuit *se vérifiait;* la vérification avait encore lieu après le choc.

Les diverses conductibilités : avant l'étincelle, après l'étincelle, avant le choc, après le choc semblaient ainsi correspondre à des états de la couche diélectrique qui étaient stables à un moment donné.

Des échantillons d'une même substance et de même épaisseur (sauf pour le mica) se comportaient à peu près de la même façon pour une même pression, autant que le permettaient toutefois les imperfections dans l'homogénéité et l'égalité d'épaisseur sur toute la couche diélectrique.

Avec une couche extrêmement mince de vernis, la pres-

sion de conductibilité était très petite; il a fallu faire monter la pression gazeuse sous le piston compresseur, avec une extraordinaire lenteur, pour ne pas arriver d'emblée à la conductibilité maximum, même lorsque les températures extrêmes des éléments thermo-électriques avaient été rapprochées; on parvenait cependant à fixer des déviations qui ne dépassaient pas le tiers ou la moitié de la déviation maximum; la proportionnalité entre la déviation et la force électromotrice se vérifiait alors avec une approximation qui était, comme pour la plupart des autres substances, voisine de $\frac{1}{100}$ et les effets de l'étincelle et du choc avaient lieu comme à l'ordinaire. Les opérations devenaient plus aisées, avec ce vernis très mince, lorsque les faces en regard des disques étaient vernies toutes les deux comme les plateaux d'un électroscope condensateur.

Si la couche diélectrique interposée entre les deux disques n'avait pas une minceur suffisante, en restant cependant encore très mince, il convenait d'*amorcer* la conductibilité en introduisant en premier lieu, dans le circuit, un élément Daniell. Souvent, après une très minime conductibilité, lentement et progressivement acquise sous une pression graduellement croissante, survenait un départ brusque correspondant à une conductibilité trop accentuée et, sous la même pression, les éléments thermo-électriques substitués à l'élément Daniell donnaient lieu aussi à une trop forte conductibilité. Laissant alors les éléments thermo-électriques avec les disques dans le circuit, on faisait descendre lentement la pression pour revenir à des déviations relatives à des conductibilités beaucoup plus faibles, la proportionnalité des déviations et des forces électromotrices était vérifiée, puis l'étincelle et le choc produisaient leurs effets *normaux*.

J'ajoute que, au lieu d'interposer entre les disques une couche diélectrique débordant les disques, le disque supérieur a été muni, à plusieurs reprises, d'un court prolonge-

ment cylindrique qui appuyait par une tête sphérique sur une très petite surface de la couche diélectrique; les résultats obtenus concordaient avec ceux des couches diélectriques de large surface.

Comparaison avec les radioconducteurs. — On reconnaîtra que les phénomènes précédents de conductibilité intermittente obtenus avec les couches diélectriques minces sont ceux que m'avaient donnés autrefois les poudres et grenailles métalliques, entre électrodes métalliques, les colonnes de billes et de disques et aussi les dispositifs à un seul contact, où l'isolant était soit un oxyde, soit un sulfure, soit de la résine : conductibilité par étapes, par serrage graduel des électrodes; effet de l'étincelle pour une petite conductibilité, puis effet contraire du choc, le choc étant souvent imperceptible; sensibilité maximum à l'étincelle et au choc pour un serrage obtenu par tâtonnements; amorçage de la conductibilité par une force électromotrice supérieure à la force électromotrice de régime. Les expériences actuelles *localisent* mieux les effets *dans la couche diélectrique interposée* et elles permettent des mesures *régulières*. D'ailleurs, la comparaison peut être faite plus ou moins aisément avec tous les radioconducteurs et en particulier, avec le plus vulgaire, le tube à limaille.

Pour rendre la comparaison plus facile et pour la présenter de la façon la plus générale, je signalerai l'emploi d'un tube à limaille de *zincite* qui a l'avantage d'offrir réunies, d'une façon bien apparente, toutes les propriétés des différents radioconducteurs, dans les diverses conditions de leur emploi. Intercalée entre des électrodes d'or dans le circuit d'une pile thermo-électrique à éléments bismuth-argent, sous une pression des électrodes réglable par une vis micrométrique munie d'un tambour divisé, la limaille de zincite est d'abord amenée à une faible con-

ductibilité qui permet de vérifier la proportionnalité entre la déviation du galvanomètre et la force électromotrice de la pile; on poursuit aisément la vérification jusqu'à l'élément zinc-cadmium à sulfates. On constate ensuite l'usage utilisable du tube à limaille de zincite subissant les effets alternatifs de l'étincelle et du choc, pour une pression convenablement choisie.

Le tube à limaille de zincite se prête d'autre part aux réceptions téléphoniques directes avec et sans pile (le son étant plus accentué quand une pile fait partie de son circuit) et le maximum de sonorité téléphonique correspond à une nouvelle pression de la limaille, différente de la pression précédemment choisie pour le premier usage; cette nouvelle pression est accusée comme l'autre par une déviation du galvanomètre qu'on peut préciser.

Je ferai remarquer que des systèmes de disques métalliques à diélectrique mince intercalé sont également sensibles (avec et sans pile) aux réceptions téléphoniques de stations même éloignées, dans certaines conditions de pression et de conductibilité.

Les résultats que j'ai énoncés ne comprennent pas la question entière de la conductibilité des couches minces diélectriques, en toutes circonstances, au point de vue des effets de l'étincelle et du choc. Je n'ai considéré ici cette conductibilité que dans ses relations avec la télégraphie sans fil.

Parfois une étincelle donne lieu à une augmentation de la résistance de la lame mince diélectrique, tandis que le choc consécutif entraîne une diminution. Le choc avant l'étincelle détermine souvent une augmentation de résistance, mais il peut aussi conduire à une diminution. Ce ne sont pas là des effets fortuits, car ils se répètent quand les conditions sont maintenues les mêmes, aussi bien avec des tubes à limaille et des radioconducteurs variés qu'avec les disques à diélectrique. C'est en augmentant lentement

la pression qui soulève le piston compresseur et en attendant une conductibilité suffisante, que les actions que j'ai qualifiées de *normales* se présentent d'une façon régulière. On sait d'ailleurs que le choc produit en magnétisme des actions différentes, qu'on jugerait contradictoires si l'on n'analysait pas les conditions spéciales qui se rapportent à chaque cas.

SUR LES COUPLES THERMO-ÉLECTRIQUES;

Par M. Georges MESLIN.

CHAPITRE I.

Part de l'effet Peltier et de l'effet Thomson.

Dans les couples thermoélectriques dont la marche en fonction de la température n'est pas uniforme, on peut se proposer de calculer la grandeur de l'effet Thomson pour évaluer, dans l'établissement de la f. é. m., la part qui revient à ce phénomène et celle qui peut être attribuée au phénomène de Peltier, afin d'étudier dans quelles conditions l'un ou l'autre de ces effets devient prépondérant ou détermine le signe du phénomène thermoélectrique.

Considérons les couples dont la f. é. m. est donnée par la formule d'Avenarius et Tait

$$E = m(T_1 - T_2)\left(T_0 - \frac{T_1 + T_2}{2}\right),$$

c'est-à-dire tels que

$$\frac{dE}{dT} = m(T_0 - T).$$

La grandeur de l'effet Peltier, mesurée avec des unités

convenables ([1]), est donnée par

$$\pi = \mathrm{T}\frac{d\mathrm{E}}{d\mathrm{T}} = m\mathrm{T}(\mathrm{T}_0 - \mathrm{T});$$

les deux effets Peltier, déterminés aux deux soudures, à T_1 et T_2, sont

$$\pi_1 = m\mathrm{T}_1(\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}_1) \qquad \text{et} \qquad \pi_2 = m\mathrm{T}_2(\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}_2)$$

dont la différence est égale à

$$m(\mathrm{T}_1 - \mathrm{T}_2)[\mathrm{T}_0 - (\mathrm{T}_1 + \mathrm{T}_2)].$$

Nous pouvons mettre cette quantité en évidence dans l'expression de la f. é. m. en écrivant celle-ci sous la forme

$$\mathrm{E} = m(\mathrm{T}_1 - \mathrm{T}_2)[\mathrm{T}_0 - (\mathrm{T}_1 + \mathrm{T}_2)] + \frac{1}{2}m(\mathrm{T}_1^2 - \mathrm{T}_2^2);$$

le premier terme représentant l'effet Peltier résultant, l'autre nous fournit la valeur de l'effet Thomson, car on a

$$\mathrm{E} = \pi_1 - \pi_2 + \int_{\mathrm{T}_2}^{\mathrm{T}_1} \eta \, d\mathrm{T}.$$

([1]) Pour simplifier, nous appellerons effet Peltier et nous désignerons par π la f. é. m. qui résulte du phénomène *calorifique* de Peltier ordinairement exprimé par Π. On a donc

$$\pi = -\mathrm{J}\Pi,$$

et comme

$$\Pi = -\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{J}}\frac{d\mathrm{E}}{d\mathrm{T}} = -\frac{m}{\mathrm{J}}\mathrm{T}(\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}),$$

il en résulte

$$\pi = m\mathrm{T}(\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}),$$

Nous ferons de même pour le coefficient de l'effet Thomson η qui est rattaché au coefficient du phénomène calorifique de Thomson H par

$$\eta = -\mathrm{J}\mathrm{H},$$

et comme

$$\mathrm{H} = \frac{\mathrm{T}}{\mathrm{J}}\frac{d^2\mathrm{E}}{d\mathrm{T}^2} = -\frac{m}{\mathrm{J}}\mathrm{T},$$

on a

$$\eta = m\mathrm{T} \qquad \text{et} \qquad \int_{\mathrm{T}_2}^{\mathrm{T}_1} \eta \, d\mathrm{T} = \frac{m}{2}(\mathrm{T}_1^2 - \mathrm{T}_2^2).$$

Ce terme $\int_{T_2}^{T_1} \eta\, dT$, qui dépend de T_1 et de T_2, est d'ailleurs la différence de deux termes rattachés de la même manière aux températures et qui se rapportent séparément à chacun des métaux associés.

Comparons $\int_{T_2}^{T_1} \eta\, dT$ et $\pi_1 - \pi_2$;

$$\frac{\int_{T_2}^{T_1} \eta\, dT}{\pi_1 - \pi_2} = \frac{1}{2}\,\frac{T_1 + T_2}{T_0 - (T_1 + T_2)} = \frac{1}{2}\,\frac{1}{\frac{T_0}{T_1 + T_2} - 1};$$

ce quotient est indépendant de m : il ne dépend que du rapport qui existe entre les températures des soudures et celle du point neutre ou, plus exactement, du rapport qui existe entre la température moyenne des soudures T_m et celle du point neutre T_0.

$\int_{T_2}^{T_1} \eta\, dT$ et $\pi_1 - \pi_2$ sont de même signe tant qu'on a

$$T_1 + T_2 < T_0,$$

c'est-à-dire

$$T_m < \frac{T_0}{2}.$$

Lorsque la température moyenne des soudures est égale à la moitié de la température neutre, l'effet Peltier résultant est nul; les deux phénomènes produits aux deux soudures sont égaux et de signes contraires; l'effet Thomson est seul efficace. Au-dessus de $\frac{T_0}{2}$, l'effet Peltier résultant est de signe contraire au phénomène de Thomson mais moins important que lui; aussi c'est ce dernier qui détermine d'abord le signe de la f. é. m.; et comme l'effet Thomson garde toujours le même signe, il en sera de même tant que la f. é. m. ne change pas de sens; cette condition est réalisée jusqu'au point d'inversion lorsque $T_m = T_0$, comme on peut s'en assurer directement en cherchant à quel moment le rapport $\frac{\theta}{\pi_1 \quad \pi_2}$ est égal à -1.

Lorsque T_m est supérieur à T_0 et va en croissant, le phénomène de Peltier détermine à son tour le signe de la f. é. m. qui croît avec lui, mais dont la grandeur est fortement modifiée par l'effet Thomson qui va lui-même en augmentant d'importance au fur et à mesure que la température moyenne des soudures va en croissant.

Cherchons de même, dans le premier intervalle, lorsqu'on avait $T_m < \frac{T_0}{2}$, à quelle condition l'effet Peltier résultant est prépondérant par rapport à l'effet Thomson; il suffit de résoudre l'inégalité

$$\frac{1}{2}\,\frac{1}{\frac{T_0}{T_1+T_2}-1} < 1,$$

ce qui donne

$$\frac{T_0}{T_1+T_2}-1 > \frac{1}{2} \quad \text{ou} \quad \frac{T_0}{T_1+T_2} > \frac{3}{2}, \quad \frac{T_1+T_2}{2} < \frac{T_0}{3}.$$

En résumé, on peut envisager quatre intervalles principaux :

Dans le premier, lorsque T_m est inférieur à $\frac{T_0}{3}$, la f. é. m. est fournie en majeure partie par l'effet Peltier, avec lequel, d'ailleurs, l'effet Thomson est concordant.

Dans le deuxième, lorsque T_m est compris entre $\frac{T_0}{3}$ et $\frac{T_0}{2}$, c'est l'effet Thomson qui devient prépondérant, tout en ayant encore le même signe que l'effet Peltier résultant.

Dans le troisième, lorsque T_m est compris entre $\frac{T_0}{2}$ et T_0, l'effet Peltier résultant a changé de signe et l'effet Thomson continue à être prépondérant.

Dans le quatrième, lorsque T_m est supérieur à T_0, c'est-à-dire au delà du point d'inversion, l'effet Peltier devient efficace pour déterminer le signe de la f. é. m. qui a changé par rapport au signe qu'elle avait précédemment.

Tous ces résultats peuvent être interprétés simplement par une représentation graphique.

Considérons (*fig.* 1) une parabole dont l'équation est

$$Y = mT\left(T_0 - \frac{T}{2}\right),$$

où Y et T sont les deux coordonnées.

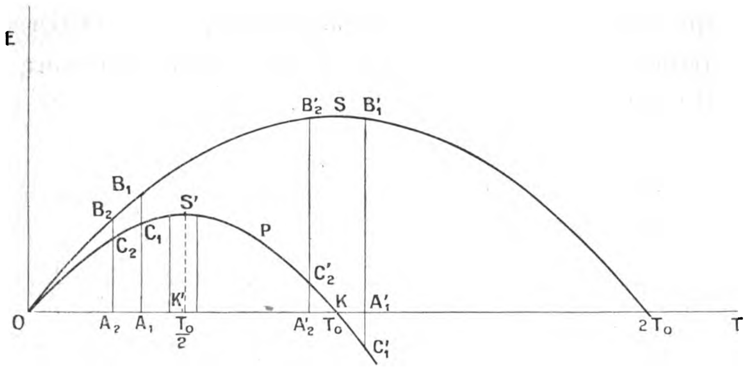


Fig. 1.

Son sommet a pour abscisse T_0 et pour ordonnée $\frac{mT_0^2}{2}$; la f. é. m. du couple pour les deux températures T_1 et T_2 est fournie par les différences des deux ordonnées correspondantes Y_1 et Y_2 :

$$Y_1 = mT_1\left(T_0 - \frac{T_1}{2}\right),$$

$$Y_2 = mT_2\left(T_0 - \frac{T_2}{2}\right),$$

$$Y_1 - Y_2 = m(T_1 - T_2)\left(T_0 - \frac{T_1 + T_2}{2}\right) = E.$$

Traçons la parabole P semblable à la précédente, le centre d'homothétie étant l'origine et le rapport de similitude étant égal à $\frac{1}{2}$; elle coupe l'axe des T à la distance T_0; son sommet a pour coordonnées $\frac{T_0}{2}$ et $\frac{mT_0^2}{4}$; son équation est

$$P = mT(T_0 - T),$$

en désignant par P les ordonnées, qui représentent précisément les effets Peltier.

Si l'on envisage un couple fonctionnant entre les températures T_1 et T_2, et si l'on désigne par Y_1, Y_2, P_1, P_2 les ordonnées correspondantes A_1B_1, A_2B_2, A_1C_1, A_2C_2, la f. é. m. est représentée par la différence entre A_1B_1 et A_2B_2; l'effet Peltier résultant est figuré par l'excès de A_1C_1 sur A_2C_2; enfin, l'effet Thomson s'obtient en effectuant la différence entre les deux segments B_1C_1 et B_2C_2 qui séparent les deux courbes pour les abscisses correspondantes à T_1 et T_2.

Les résultats énoncés plus haut s'aperçoivent immédiatement sur la figure : en particulier, lorsque T_m coïncide avec $\frac{T_0}{2}$, les points étant symétriques à droite et à gauche de K', les ordonnées sont égales de part et d'autre de l'axe de la parabole P et les effets Peltier se contrebalancent, de telle sorte que les effets Thomson sont seuls efficaces; lorsque T_m coïncide avec T_0, c'est-à-dire dans le cas de l'inversion, la f. é. m. est égale à zéro, car la résultante des effets Peltier est exactement annulée par les effets Thomson, en vertu de la relation

$$B'_2A'_2 = B'_1A'_1$$

ou

$$B'_2C'_2 + C'_2A'_2 = B'_1C'_1 - A'_1C'_1,$$

c'est-à-dire

$$C'_2A'_2 + A'_1C'_1 = B'_1C'_1 - B'_2C'_2;$$

le premier membre représente les effets Peltier dont les valeurs absolues aux deux soudures s'additionnent au lieu de se soustraire [1]; dans le second membre sont réunis les termes relatifs à l'effet Thomson.

---

[1] D'ailleurs, on voisinage de cette position, et tant que la température neutre T_0 est comprise entre T_2 et T_1, les phénomènes calorifiques sont de même nature aux deux soudures; ce sont des dégagements de chaleur si T_m est inférieur à T_0 et des absorptions si T_m est supérieur à T_0.

On pourrait, d'ailleurs, représenter ces différents effets sans se servir des paraboles Y et P, en utilisant seulement les droites qui figurent les pouvoirs thermo-électriques. Traçons, en effet (*fig.* 2), la droite qui représente le pouvoir

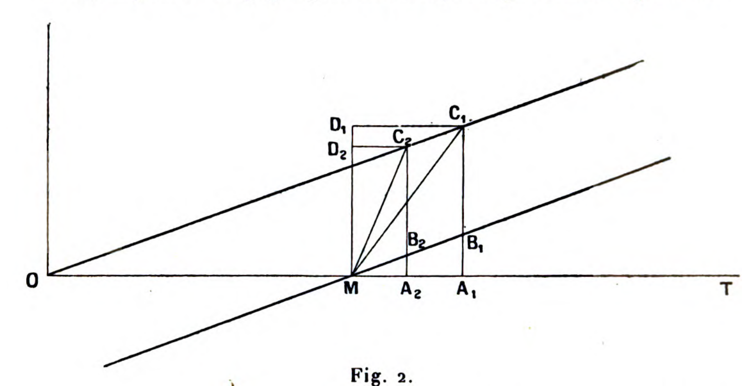


Fig. 2.

thermo-électrique du couple, droite dont le coefficient angulaire est m et qui coupe au point neutre, en M, l'axe des températures ; menons par l'origine O une autre droite qui soit parallèle à la première ; l'effet Thomson est mesuré

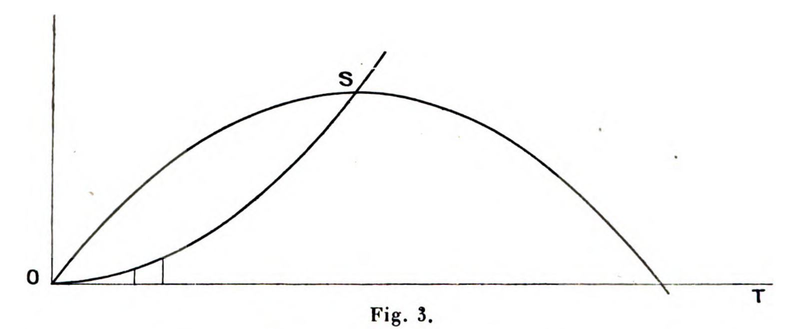


Fig. 3.

par la différence des aires des deux triangles OA_1C_1, OA_2C_2 ; chacun des effets Peltier est figuré par la surface des rectangles tels que $MA_1C_1D_1$ et $MA_2C_2D_2$ et la f. é. m. qui est égale à la somme algébrique de ces différents effets est donnée par l'aire du trapèze $C_1C_2D_1D_2$ qui est

équivalent au trapèze $A_1 A_2 B_1 B_2$ ordinairement envisagé.

Cette représentation est équivalente à la première, mais elle met moins simplement en évidence la comparaison des phénomènes de Peltier et de Thomson pour laquelle il est préférable d'avoir recours aux paraboles [1] construites plus haut [2].

---

[1] On peut également représenter le phénomène de Thomson sans recourir aux *deux* paraboles tracées ci-dessus, pour considérer ensuite la différence des ordonnées des deux courbes et envisager finalement l'excès de ces différences l'une sur l'autre. Il suffit de faire tourner la première parabole de 180° dans son plan et de placer son sommet à l'origine (*fig.* 3); ses ordonnées sont fournies par l'équation

$$z = \frac{1}{2} m T^2,$$

et l'effet Thomson, entre deux températures T_1 et T_2, est donné par la différence des deux ordonnées correspondantes Z_1 et Z_2, c'est-à-dire par

$$\frac{1}{2} m (T_1^2 - T_2^2).$$

[2] D'ailleurs, la méthode exposée plus haut est générale, même lorsque la f. é. m. n'est pas représentée par la formule d'Avenarius et Tait : Si le pouvoir thermo-électrique est égal à $\varphi(T)$, au lieu de la première parabole, on considérera la courbe dont les ordonnées sont définies à une constante près par l'intégrale de $\varphi(T)$, ce qui fera connaître la f. é. m. par la différence des ordonnées correspondant à T_1 et T_2 de la courbe définie par

$$Y = \int_{T'}^{T} \varphi(T)\, dT,$$

où T' a une valeur arbitraire. On obtient ainsi pour E

$$E = \int_{T_2}^{T_1} \varphi(T)\, dT,$$

puis, à la place de la seconde parabole, on envisagera la courbe définie par

$$P = T\varphi(T),$$

dont les ordonnées feront connaître les effets Peltier aux deux sou-

CHAPITRE II.

Équation réduite.

Pour chaque couple thermo-électrique dont on voudra calculer la f. é. m., il y a une parabole déterminée dont les éléments dépendent des constantes m et T_1 propres à ce couple.

Toutefois, on pourra éviter de construire autant de courbes différentes qu'on aura de couples à envisager et

---

dures, effets dont la résultante sera donnée par la différence

$$T_1\,\varphi(T_1) - T_2\,\varphi(T_2).$$

On calculera donc l'effet Thomson à l'aide de l'expression

$$\int_{T_2}^{T_1} \varphi(T)\,dt - [T_1\,\varphi(T_1) - T_2\,\varphi(T_2)],$$

qu'on peut aussi écrire

$$\left[\int_{T_\prime}^{T_1} \varphi(T)\,dT - T_1\,\varphi(T_1)\right] - \left[\int_{T_\prime}^{T_2} \varphi(T)\,dT - T_2\,\varphi(T_2)\right],$$

ce qui signifie qu'on l'obtiendra en considérant la différence des ordonnées des deux courbes précédentes pour chacune des températures extrêmes et en prenant l'excès de ces différences l'une sur l'autre.

Mais cette quantité peut aussi s'obtenir en considérant la différence des ordonnées d'une seule courbe, car elle est équivalente à

$$-\int_{T_2}^{T_1} T\,\varphi'(T)\,dT,$$

comme le montre aisément une intégration par parties dont le résultat rappelle immédiatement les relations établies au sujet du phénomène de Thomson, en invoquant le principe de Carnot et le principe de l'équivalence. Il suffira donc de construire la courbe dont les ordonnées sont définies, à une constante près, par l'intégrale de $T\varphi'(T)$. (Il se trouve que, dans le cas où la formule d'Avenarius et Tait est applicable, cette courbe est identique à la première et s'obtient par une rotation de celle-ci dans le plan.)

l'on pourra se borner à tracer une seule de ces paraboles ou à utiliser une seule Table numérique. C'est ce qu'il est facile de démontrer en se basant sur les considérations suivantes :

Chacune de ces paraboles, passant par l'origine, est déterminée par son sommet S dont les deux coordonnées sont T_0 et $\frac{mT_0^2}{2}$.

Une autre de ces paraboles, également déterminée par son sommet $\left(T'_0 \text{ et } m'\frac{T'^2_0}{2}\right)$, pourra être confondue avec la première si, pour la tracer, on adopte des échelles convenables pour les abscisses et pour les ordonnées, c'est-à-dire si l'on réduit les abscisses et les ordonnées respectivement dans des rapports égaux à $\frac{T_0}{T'_0}$ et $\frac{mT_0^2}{m'T'^2_0}$, ce qui signifie encore qu'il suffira d'évaluer les températures en fractions de la température neutre et les f. é. m. en fractions de la f. é. m. maximum $\frac{m}{2}T_0^2$ pour avoir une équation *réduite* et obtenir un énoncé analogue au théorème des états correspondants de Van der Waals. On peut s'en assurer directement en divisant les deux membres de l'équation d'Avenarius et Tait par $\frac{mT_0^2}{2}$, qui représente la f. é. m. réalisée si l'une des soudures étant à T_0, l'autre était maintenue au zéro absolu. On obtient

$$\frac{E}{\frac{mT_0^2}{2}} = 2\left(\frac{T_1}{T_0} - \frac{T_2}{T_0}\right)\left(1 - \frac{T_1 + T_2}{2T_0}\right);$$

en prenant les nouvelles variables ε et θ et en posant

$$\varepsilon = \frac{E}{\frac{mT_0^2}{2}} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{T}{T_0},$$

c'est-à-dire

$$\theta_1 = \frac{T_1}{T_0} \quad \text{avec} \quad \theta_2 = \frac{T_2}{T_0},$$

on a

$$\varepsilon = 2(\theta_1 - \theta_2)\left(1 - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right)$$

qui est unique pour tous ces couples. On est donc conduit à énoncer le théorème : *Pour des températures correspondantes, les f. é. m. sont correspondantes.* Il est à peine utile de faire les deux remarques suivantes :

Remarque I. — Cette réduction s'applique aussi bien à la considération du pouvoir thermo-électrique, qui est linéaire, toutes les droites pouvant alors être confondues en une seule; si l'on a en effet, pour ce pouvoir thermo-électrique y,

$$y = m(T_0 - T),$$

on en déduit

$$\frac{y}{\frac{mT_0}{2}} = 2\left(1 - \frac{T}{T_0}\right),$$

et, en posant [1]

$$\omega = \frac{y}{\frac{mT_0}{2}} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{T}{T_0},$$

on a

$$\omega = 2(1 - \theta)$$

qui définit une droite identique pour tous ces couples. La f. é. m. thermo-électrique définie en unités réduites ε est donnée par

$$\varepsilon = \int_{\theta_2}^{\theta_1} \omega \, d\theta = \int_{\theta_2}^{\theta_1} 2(1 - \theta)\, d\theta = 2(\theta_1 - \theta_2)\left(1 - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right).$$

Au théorème énoncé plus haut on peut donc adjoindre le suivant : *A des températures correspondantes, les pouvoirs thermoélectriques sont correspondants.*

Les mêmes considérations sont évidemment applicables aux expressions des effets Peltier et Thomson; d'où :

A des températures correspondantes, les valeurs des effets Peltier sont correspondantes.

---

(1) Ici le pouvoir thermo-électrique pris pour unité est relatif à la température $\frac{T_0}{2}$ qui est la moyenne des températures T_0 et zéro envisagées pour exprimer la f. é. m. auxquelles on rapporte les autres.

Entre deux températures correspondantes, les valeurs des effets Thomson sont correspondantes.

Remarque II. — Dans cette réduction, il n'est pas indispensable de prendre, comme point de comparaison, la température neutre; tout autre point défini de la parabole peut être choisi pour opérer cette simplification au sujet de laquelle on peut répéter ce que j'ai indiqué à propos de la réduction de l'équation de Van der Waals et du théorème des états correspondants [1]; elle est la conséquence de l'homogénéité des formules et de la présence de deux constantes.

Pour montrer l'utilité de cette équation réduite, nous allons enfin donner une Table qui facilite le calcul des f. é. m. et de la part qui revient aux effets Peltier et Thomson pour les différentes températures dont les valeurs réduites sont indiquées dans la première colonne :

		Effets	
θ.	F. é. m. — $2\theta\left(1-\frac{\theta}{2}\right)$.	Peltier. — $2\theta(1-\theta)$.	Thomson. — θ^2.
0,1	0,19	0,18	0,01
0,2	0,36	0,32	0,04
0,3	0,51	0,42	0,09
0,4	0,64	0,48	0,16
0,5	0,75	0,50	0,25
0,6	0,84	0,48	0,36
0,7	0,91	0,42	0,49
0,8	0,96	0,32	0,64
0,9	0,99	0,18	0,81
1	1	1	1
1,2	0,96	— 0,48	1,44
1,4	0,84	— 1,12	1,96
1,6	0,64	— 1,92	2,56
1,8	0,36	— 2,88	3,24
2	0	— 4	4
2,2	—0,44	— 5,28	4,84
2,4	—0,96	— 6,72	5,76
2,6	—1,56	— 8,32	6,76
2,8	—2,24	—10,08	7,84
3	—3	—12	9

Comme exemple, cherchons la f. é. m. thermo-électrique du couple fer-plomb entre les températures de 42° et 294° C. c'est-à-dire entre 315° et 567° absolus. Ona pour ce couple :

$$T_0 = 357 + 273 = 630, \qquad \theta_1 = \frac{567}{630} = 0,9, \qquad \theta_2 = \frac{315}{630} = 0,5.$$

Les nombres pris dans la deuxième colonne en regard de 0,9 et de 0,5 nous montrent que la f. é. m. évaluée en fraction de $\frac{mT_0^2}{2}$ est égale à

$$0,99 - 0,75 \quad \text{ou} \quad 0.24;$$

avec la même unité, les effets Peltier aux deux soudures sont représentés (troisième colonne) par 0,18 et 0,50, dont la différence est — 0,32, et les effets Thomson sont indiqués par l'écart (quatrième colonne) entre 0,81 et 0,25 ou 0,56, valeur qui, ajoutée à — 0,32 (effet Peltier résultant), donne aussi la f. é. m. 0,24.

Pour évaluer ces grandeurs en microvolts, calculons $\frac{mT_0^2}{2}$; on a

$$m = 0,0420,$$

d'où

$$\frac{mT_0^2}{2} = 8335.$$

		microvolts
Force électromotrice...........	8335 × 0,24 =	2000
Effet Peltier à la soudure chaude.	8335 × 0,18 =	1500
» » froide..	—8335 × 0,5 =	—4167,5
Effet Petier résultant..........		—2667,5
Effet Thomson................	8335 × 0,56 =	4667,5

APPAREIL ÉLECTRIQUE MESUREUR DU TEMPS POUR LA COMPARAISON DE DEUX PHÉNOMÈNES PÉRIODIQUES;

PAR M. G. LIPPMANN.

Souvent il est nécessaire de comparer entre eux avec précision deux mouvements périodiques, les marches de deux horloges astronomiques, par exemple. On a recours dans ce cas à la méthode bien connue des coïncidences. L'appareil que je vais décrire résout le même problème avec non moins de précision, mais d'une manière plus commode et plus rapide, il résout en même temps d'autres problèmes analogues dont la méthode des coïncidences ne donne pas la solution.

Cet appareil se compose essentiellement d'un axe O qui tourne d'un mouvement uniforme, sous l'action d'un moteur approprié, en faisant un tour en T secondes. Cet axe porte une tige métallique électrisée, laquelle, en passant, vient toucher un contact étroit α et produit ainsi un courant électrique de très courte durée. Le moment où le contact se produit dépend de la position de α, et l'on peut le faire varier *à volonté* et d'une manière *continue* en disposant du contact α. Ce contact peut être déplacé à volonté, à l'aide d'une manette que tient l'opérateur et amené en tel point qu'on voudra du cercle décrit par le bras électrisé.

Un deuxième contact β, commandé par une deuxième manette, indépendante de la première, permet de même d'obtenir un deuxième courant électrique instantané. On remarque dès lors qu'une fois α et β mis en place, l'intervalle de temps qui sépare les deux courants instantanés se lit sans difficulté sur l'appareil. Si, par exemple, la durée de révolution T est d'une seconde, et si l'angle

$\alpha O \beta$ est égal aux $\frac{37}{100}$ de la circonférence, l'intervalle de temps en question est de 0,37 seconde.

Pour fixer les idées, indiquons quelques applications de cet appareil.

1° *Comparaison de deux horloges sidérales.* — Supposons qu'on veuille comparer entre elles deux horloges sidérales A et B. On réglera la vitesse de rotation de façon que le bras électrisé fasse un tour par seconde : l'observateur entend alors les battements de l'horloge qui se succèdent à un intervalle d'une seconde; d'autre part, les courants fournis par le contact α donnent dans un téléphone une série de coups secs qui se succèdent avec le même intervalle. L'observateur joue alors de la manette qui commande α jusqu'à ce que les deux séries de chocs, au lieu d'être décalées l'une par rapport à l'autre, coïncident constamment et à chaque seconde : l'oreille constate qu'il y a simultanéité entre les battements de l'horloge et le passage du bras électrisé sur α. Disons, pour abréger, que le contact α est « mis à l'heure » sur l'horloge A.

D'autre part, on dispose du contact β, indépendant de α, pour le mettre à l'heure sur l'horloge B. Cela fait, et les deux mises à l'heure étant réalisées simultanément, la mesure est terminée; il ne reste plus qu'à lire la distance angulaire entre α et β pour avoir le retard d'une des deux horloges sur l'autre : il serait de $0^s,37$ dans l'exemple numérique cité plus haut.

Il est prudent de faire les deux mises à l'heure simultanément, ou coup sur coup, afin d'éliminer l'influence que pourrait avoir une petite variation du moteur qui fait tourner le bras métallique.

On remarquera que l'observateur est ici maître, en jouant de la manette, de produire la coïncidence à son gré; il la modifie, la perfectionne à loisir, la fait se reproduire plusieurs secondes de suite, et il n'est pas obligé de compter

les secondes. Il n'en est pas de même dans la méthode des coïncidences habituellement en usage; là, l'observateur est obligé de guetter une coïncidence; il entend l'écart du battement diminuer peu à peu pour passer par zéro et recroître ensuite; le moment de la coïncidence reste dans sa mémoire et il le fixe en comptant les secondes; s'il a un doute il lui faut attendre la coïncidence suivante. Il me paraît plus avantageux de produire quand on le veut la coïncidence, de la perfectionner et de la maintenir pendant n secondes de suite, sans avoir recours à sa mémoire et sans se préoccuper de compter les secondes.

Dans l'exemple précédent, on suppose que la « mise à l'heure » était faite par l'oreille; mais, dans d'autres cas, on pourra la faire visuellement. Le contact bref en α allume, pendant un temps très court, une lampe électrique de 2 volts, et l'on utilise l'éclair ainsi produit pour illuminer le balancier de l'horloge α; on joue de la manette jusqu'à ce que ledit balancier soit éclairé au moment de son passage par la verticale; même opération pour le contact β et l'horloge B; l'angle $\alpha O \beta$ donne alors l'intervalle de temps qui sépare les deux passages par la verticale.

On compare deux chronomètres comme on compare deux horloges, par signaux acoustiques, ou bien visuellement, en mettant à l'heure sur le passage des balanciers par leur position d'équilibre. Il peut y avoir avantage dans ce cas à se servir de la méthode des éclairs. En effet, l'amplitude des oscillations du balancier d'un chronomètre varie, comme on le sait, d'une manière irrégulière et considérable; il s'ensuit que le moment où a lieu le signal acoustique donné par l'instrument ne se produit pas toujours dans la même phase de l'oscillation et que, quand bien même le balancier passerait par sa position à des intervalles de temps parfaitement égaux, les échappements et les bruits des battements se produiraient avec des retards irréguliers. Mieux vaut donc opérer directe-

ment sur le balancier, en visant son passage par la position d'équilibre.

2° *Réception des signaux de la tour Eiffel.* — L'observateur se propose de mesurer le retard de ces signaux sur les battements de la pendule. Il met à l'heure le contact α sur sa pendule, le contact β sur les signaux rythmés de la tour Eiffel. L'angle $\alpha O \beta$ mesure la fraction de seconde qu'on désire connaître.

3° *Émission des signaux horaires.* — Une des horloges de l'Observatoire émet périodiquement un signal qui déclenche l'onde hertzienne en passant par plusieurs intermédiaires.

Il y a lieu de tenir compte d'abord de la correction ρ qu'il faut faire subir à l'indication de l'horloge pour avoir l'heure de Paris, correction calculée à l'Observatoire. Il faut, en outre, tenir compte de la somme σ des retards qui se produisent dans les relais et autres organes interposés entre l'horloge et l'antenne, somme qu'on mesure par des expériences spéciales. Telle est du moins la méthode qu'on applique actuellement.

Avec l'appareil tournant décrit plus haut, on opérerait de la manière suivante : l'opérateur met le contact α à l'heure sur l'horloge de l'Observatoire ; un second contact α' est maintenu à une distance angulaire du premier égale à ρ, de sorte que les sons donnés au téléphone par α' coïncident avec la seconde exacte de l'heure de Paris. Enfin, l'observateur dispose d'un contact B qui déclenche les ondes hertziennes à travers les intermédiaires habituels; il déplace à l'aide d'une manette le contact β jusqu'à ce que les signaux émis par la tour Eiffel, qu'il entend au téléphone, coïncident exactement pour l'oreille avec les secondes marquées par α'. Dès lors, grâce au réglage de α', qui donne la seconde exacte, grâce au réglage de β, qui

met la tour Eiffel à l'heure sur α', les corrections ρ et σ sont faites par l'appareil lui-même, et les ondes hertziennes partent à l'heure exacte de Paris.

En résumé, dans l'appareil tournant décrit plus haut, chaque point du bras électrisé décrit une circonférence qui est un axe du temps parcouru d'une manière *continue*; et, en vertu de cette continuité, l'appareil sert à mesurer des intervalles de temps comme un rapporteur sert à mesurer des angles.

SYNTHÈSE AU MOYEN DE L'AMIDURE DE SODIUM;

PAR MM. A. HALLER ET E. BAUER.

I. — Préparation des trialcoylacétophénones et d'hexalcoylacétones.

A partir du moment où l'amidure de sodium fut préparé industriellement ([1]) pour servir comme agent de condensation du phénylglycocolle ([2]) au lieu et place de la potasse caustique qu'avait préconisée Heumann pour sa synthèse de l'indigo, ce produit reçut de nombreuses applications.

Il faut toutefois reconnaître que, bien avant son emploi industriel, l'amidure de sodium avait été utilisé, dès 1894, par Titherley ([3]), dans une série d'essais qui ont conduit leur auteur à un certain nombre de résultats dont les

([1]) Brevet allemand, n° 117623 du 11 avril 1909 de la Société Deutsche Gold und Silberscheide Anstalt, à Francfort-sur-Mein.

([2]) Brevet allemand, n° 137955 du 18 janvier 1901, attribué à la même Société (*Chem. Centralblatt*, t. I, 1903, p. 110).

([3]) *Journ. Chem. Soc.*, t. LXV, 1894, p. 504; t. LXXI, 1897, p. 460; t. LXXIX, 1901, p. 391; t. LXXXI, 1902, p. 1520.

principaux sont les suivants : Après avoir donné une préparation de l'amidure, l'auteur le fait réagir : 1° sur des carbures halogénés de la série grasse et de la série aromatique et montre que, pour les uns, l'attaque est lente à se produire et fournit des produits complexes, tandis qu'avec les autres il se forme des amines; 2° sur des corps faiblement acides comme les oximes, les amines aromatiques (aniline, toluidine, diphénylamine), la phénylhydrazine, les amides (formamide, acétamide, benzamide), tous corps dans lesquels le sodium remplace un atome d'hydrogène pour former des dérivés sodés, sans que cependant ces dérivés se comportent de la même manière vis-à-vis des halogénures alcooliques ou des chlorures acides. Ici encore les réactions sont souvent assez complexes; 3° sur quelques cétones aliphatiques et aromatiques; avec l'acétone ordinaire il se forme de l'oxyde de mésityle et de l'isophorone, tandis que la benzophénone ne réagit pas, suivant l'auteur; 4° sur des éthers-sels, notamment sur l'éther acétique, qui fournit passagèrement de l'éther acéto-acétique sodé, de l'alcoolate de soude et de l'ammoniaque, et sur le benzoate d'éthyle qui est transformé en benzamide et dibenzoylamide sodés.

Plus tard, en 1902, la Société « Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Bruning, de Höchst (1) » prit à son tour un brevet pour la transformation de l'acétone en isophorone sous l'influence de l'amidure de sodium.

Il fut ensuite employé par Freund et Speyer (2) comme agent de condensation de l'éther acétique en éther acéto-acétique sodé, et encore de l'acétone en isophorone, par Brühl (3) pour remplacer le sodium dans la préparation de l'acide camphocarbonique et du camphre iodé, tandis

(1) Brevet allemand, n° 134982 du 16 mars 1902 (*Chem. Centr.*, t. II, 1902, p. 1164).

(2) *Ber. deut. chem. Ges.*, t. XXXV, 1902, p. 2321.

(3) *Ibid.*, t XXXVI, 1903, p. 1306, et t. XXXVII, 1904, p. 2171.

que Bamberger et Wetter (1) signalèrent qu'en réagissant sur les dérivés aromatiques nitrés, l'amidure de sodium fournit des composés diazoïques et isodiazoïques sodés. Vers la même époque, l'un de nous le substitua au sodium dans diverses préparations effectuées avec des cétones cycliques comme la méthylcyclohexanone, la menthone, la thuyone, le camphre, etc., où son emploi a le double avantage d'éviter, d'abord, la formation parasitaire d'alcools cycliques sodés provenant de l'action hydrogénante du sodium sur les cétones, et ensuite de permettre de pousser la substitution jusqu'au remplacement total des atomes d'hydrogène des restes carbonés CH^2 fixés, soit d'un côté seulement, soit des deux côtés du groupement cétonique, par des radicaux alcooliques (2). Comme nous le verrons au cours de ce Mémoire, cette aptitude réactionnelle de l'amidure vis-à-vis des cétones cycliques se manifeste au même degré avec les cétones aromatiques mixtes et avec les cétones aliphatiques. En ce qui concerne l'acétophénone, L. Claisen et R. Feyerabend (3) avaient déjà fait l'observation qu'en faisant agir, successivement, sur l'acétophénone diluée dans du benzène, de l'amidure de sodium et un halogénure alcoolique, il se formait des monoalcoyl- et dialcoylacétophénones. Ces savants obtinrent ainsi de la monoéthyl et de la monobenzylacétophénone qu'ils analysèrent, ainsi que la diéthylacétophénone, dont la formation fut simplement signalée. *Ils ne songèrent point à pousser la substitution jusqu'à l'obtention d'un dérivé trialcoylé.* Indépendamment de cette observation, L. Claisen et R. Feyerabend constatèrent que, dans la préparation des dicé-

(1) *Ber. deut. chem. Ges.*, t. XXXVII, 1904, p. 629.

(2) A. HALLER, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1139; t. CXL, 1905, p. 127 et 1605.

(3) CLAISEN et FEYERABEND, *Ber. deut. chem. Ges.*, t. XXXVIII 1905, p. 698.

tones 1.3, au moyen des cétones et des éthers-sels, l'amidure de sodium remplaçait avantageusement le sodium et l'alcoolate de sodium.

Dans le même Mémoire, ces savants ont montré que, dans la condensation des cétones avec l'éther chloracétique, l'amidure de sodium pouvait également être substitué à l'alcoolate préconisé quelques mois auparavant par Darzens ([1]) dans son étude sur les éthers glycidiques.

En 1906, Semmler ([2]) reconnut que l'amidure chauffé, au sein du toluène, avec de la fénone ou de la camphélinone, pouvait déterminer la rupture du noyau renfermant le groupement cétonique avec production d'amides des acides dihydrofencholique et dihydrocamphocéanique

```
CH²— CH — C<CH³              CH²— CH — CH<CH³
|    |      |  CH³           |    |          CH³
|    CH²    |      + NH²Na = |    CH²
|    |      |                |    |
CH²— C ——— CO                CH²— C — CONH
     |                            |
     CH³                          CH³
```

Fénone. Dihydrofencholamide.

Cette réaction de rupture trouva sa confirmation dans la propriété, que nous avons reconnue à l'amidure, de transformer le diméthylcamphre (qui renferme un complexe analogue à celui de la fénone) en diméthylcampholamide ([3])

```
CH²— CH — C<CH³                CH²— CH — CH<CH³
|    |      |  CH³             |    |          CH³
| CH³C CH³  |       + NH²Na =   | CH³C CH³
|    |      |                  |    |
CH²— C      CO                 CH²— C — CONH
     |                              |
     CH³                            CH³
```

([1]) DARZENS, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 1214.
([2]) SEMMLER, *Ber deut. chem. Ges.*, t. XXXIX, 1906, p. 2577.
([3]) A. HALLER et E. BAUER, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, 1909, p. 1643.

Entre temps (1), et avant que nous trouvâmes cette confirmation, nous avons fait une constatation du même genre avec la benzophénone et ses analogues, qui, dans les mêmes conditions, donnent d'abord un produit d'addition avec l'amidure pour se scinder ensuite en benzamides et carbures benzéniques.

Dans ce même Mémoire nous avons, de plus, fait voir que, sous l'influence de l'amidure, les aldéhydes aromatiques, du type aldéhyde benzoïque, sont converties en alcools et amides sodés

$$2C^6H^5.CHO + 2NH^2Na = C^6H^5.NHNa + C^6H^5.CH^2ONa + NH^3.$$

L'amidure fut encore employé par nous, en même temps que par Bodroux et Taboury (2), pour soder le cyanure de benzyle dans le but de préparer, par cette voie, les dérivés mono- et dialcoylés de ce nitrile. La facilité avec laquelle l'amidure échange le sodium contre de l'hydrogène a été également utilisée pour l'extraction de l'indène et du fluorène des huiles lourdes (3).

Mentionnons enfin une dernière expérience faite avec ce réactif et dont les résultats, encore inédits, font entrevoir un nouveau mode d'action de cette molécule.

L'allydiméthylacétophénone décrite dans ce Mémoire, au lieu de donner naissance à l'amide de l'acide diméthylallylacétique, quand on la chauffe avec de l'amidure, fournit un composé isomère qui ne possède aucune des propriétés

---

(1) A. HALLER et BAUER, *Comptes rendus*, t. CXLVII, 1908, p. 824; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XVI, p. 145.

(2) A la suite de la publication du Mémoire de Bodroux et Taboury (*Comptes rendus*, t. CL, p. 131), nous nous sommes bornés à préparer le cyanure de benzyle diméthylé par cette méthode (*Comptes rendus*, t. CLV, p. 1581),

(3) Société pour le traitement des goudrons à Duisbourg Meiderich, brevets allemands, nos 205465, 209674, 203312, 209332, 1908. — *Voir* aussi R. WEISSGERBER, *Ber. deut. chem. Ges.*, t. XLI, 1908, p. 2913 et t. XLII, 1909, p. 569.

des amides des acides trialcoylacétiques et dont le caractère non saturé a disparu. Ce corps ne décolore en effet plus le brome.

Nous sommes portés à croire que, dans cette action, l'amidure joue encore le rôle d'agent de rupture de la cétone en benzine et amide diméthylallylacétique, mais celle-ci, aussitôt formée, subit probablement une condensation sur elle-même, pour donner une molécule cyclique qui peut être une *triméthylpyrrolidone* ou une *diméthylpipérylidone*

$$\begin{array}{l} \overset{(CH^3)^2}{CH^2 = CH\,CH^2} \!\!>\! C\,CO\,C^6H^5 + NH^2Na \\ \quad = C^6H^6 + \overset{(CH^3)^2}{C^3H^7} \!\!>\! C.CONHNa \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ CH \quad C(CH^3)(CH^3) \\ \| \qquad | \\ CH^2 \quad CO \\ H^2N \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^2 \\ CH^3 - CH \quad C(CH^6)(CH^3) \\ | \qquad | \\ NH - CO \end{array} \text{ ou } \begin{array}{c} CH^2 \\ CH^2 \quad C(CH^2)(CH^3) \\ | \qquad | \\ CH^2 \quad CO \\ NH \end{array}$$

Nous poursuivons nos recherches sur ce composé.

D'après le court historique que nous venons de faire, nous croyons pouvoir résumer les aptitudes réactionnelles de l'amidure de sodium de la façon suivante :

A. Cas où, seul, le sodium intervient et où l'ammoniaque se dégage :

1° L'amidure agit simplement comme substituant du métal alcalin, avec départ d'ammoniaque, sur toutes les molécules organiques qui peuvent être sodées au moyen du sodium, des alcoolates de sodium ou de la soude caustique.

Dans toutes ces substitutions, l'amidure présente une supériorité incontestable sur ces derniers réactifs, par le fait que son emploi judicieux évite la formation de produits

secondaires et qu'il possède vis-à-vis de certaines molécules (notamment des cétones cycliques aliphatiques et mixtes) un pouvoir substituant plus prononcé et plus étendu que ces mêmes agents.

2° Il se comporte à la manière du sodium et des hydrates ou des alcoolates alcalins, mais parfois avec des rendements meilleurs en condensant : (*a*) certaines cétones sur elles-mêmes, exemple : acétone qui fournit de l'oxyde de mésityle et de l'isophorone ; (*b*) les éthers-sels de la série acétique sur eux-mêmes ou avec des éthers-sels des acides aromatiques (éthers acétylacétique, benzoylacétique, etc.) ; (*c*) les cétones grasses et mixtes avec les éthers acétiques (acétylacétone, benzoylacétone) ; (*d*) les cétones et les aldéhydes avec les éthers chloracétiques (éthers glycidiques) ; (*e*) les phénylglycocolles sur eux-mêmes (indigo), etc.

B. Cas où l'ammoniaque intervient et se fixe sur une partie des produits formés :

1° En agissant sur des éthers-sels et des méthanes halogénés il fournit des amides, des diarylamides sodées et des amines.

2° Chauffé, en milieu benzénique ou éthéré avec des cétones aromatiques du type benzophénone, avec des trialcoylacétophénones, des trialcoylacétonaphtalines et certaines hexaalcoylacétones, il détermine la rupture de ces cétones en fournissant des amides et des carbures.

3° Chauffé au sein des carbures benzéniques avec quelques cétones cycliques dans lesquelles les deux atomes de carbone fixés sur le groupement CO sont tertiaires, il ouvre le noyau à fonction cétonique en même temps qu'il se forme une amide.

4° Vis-à-vis des aldéhydes aromatiques, il conduit à la formation d'un mélange d'amide et d'alcool aromatiques.

5° Avec certaines cétones non saturées, comme l'allyl-

diméthylacétophénone, il joue, à la fois, le rôle d'agent de rupture et d'agent de condensation, pour fournir des corps appartenant au groupe des pyrollidones ou à celui des pipérylidones.

Les recherches qui font l'objet de ce Mémoire ont eu pour but d'utiliser les deux réactions observées avec l'amidure : la réaction substituante vis-à-vis des cétones, dans lesquelles un seul des radicaux hydrocarbonés est aliphatique, et la réaction dédoublante vis-à-vis des trialcoylacétophénones qu'on peut obtenir ainsi.

Nous nous sommes tout d'abord attachés à épuiser l'alcoylation de l'acétophénone, de façon à préparer une série de cétones de la formule $C^6H^5CO.CRR_1R_2$ dans lesquelles les radicaux R, R_1, R_2 peuvent être identiques ou différents.

Nef avait déjà préparé de la monométhylacétophénone, de la diméthylacétophénone et de la triméthylacétophénone en chauffant l'acétylbenzène à 150°, en tubes scellés, avec de la soude caustique et de l'iodure de méthyle. Mais cette réaction, outre qu'elle ne fournit pas de bons rendements, ne donne plus de résultats satisfaisants, quand on remplace l'iodure de méthyle par de l'iodure d'éthyle.

Il n'en est pas de même quand on opère l'alcoylation successive de l'acétophénone, en se servant de l'amidure de sodium.

Dans ce cas, les rendements sont pour ainsi dire théoriques, tout au moins lorsqu'on se borne aux iodures ou aux bromures de méthyle et d'éthyle. Avec les éthers haloïhydriques supérieurs, ou non saturée, notamment avec les iodures de propyle ou d'allyle, ces rendements deviennent, en effet, très mauvais; on obtient un mélange de produits passant à une température très élevée qui

---

(1) NEF, *Ann. Chem.*, t. CCCX, p, 316.

sont constitués par très peu d'alcoylacétophénone et beaucoup de résine provenant de la condensation de la cétone sur elle-même.

On peut tourner la difficulté en s'adressant aux homologues supérieurs de l'acétophénone et, en particulier, à la propyl et à l'isopropylphénylcétone qui se prêtent alors très facilement à l'alcoylation.

Soit qu'on admette que, dans l'action de l'amidure de sodium, le métal alcalin se fixe sur l'oxygène ou sur le radical hydrocarboné, la réaction des iodures alcooliques peut se traduire par les équations

$$C^6H^5CONa = CH^2$$

ou

$$C^6H^5COCNaH^2 + IR = NaI + C^6H^5CO.CH^2R;$$

$$C^6H^5CONa = CHR$$

ou

$$C^6H^5CO.CNaHR + IR_1 = NaI + C^6H^5CO.CHR.R_1;$$

$$C^6H^5.CONa\ CRR_1$$

ou

$$C^6H^5CO.CNaR_1R + IR_2 = NaI + C^6H^5.CO.CRR_1R_2.$$

Dans toutes réactions le radical hydrocarboné, surtout s'il appartient à la série C^nH^{2n+1}, se fixe toujours sur l'atome de carbone du complexe aliphatique directement uni au groupement cétonique.

Parmi les nombreux dérivés qu'on peut obtenir par ce processus, les trialcoylacétophénones sont, sans contredit, les plus intéressantes, car aucune d'elles n'avait encore été préparée par cette méthode.

Comme on le verra plus tard, dans différents autres Mémoires, bien d'autres arylalcoylcétones, ainsi que les naphtylalcoylcétones (1), possèdent des propriétés semblables à celles des phénylalcoylcétones. Tout en jouissant

(1) VOLMAR, *Comptes rendus*, t. CL, p. 1174.

des principaux caractères des cétones mixtes (aptitude à fournir des oximes, des hydrazones, des semicarbazones et des alcools secondaires), les trialcoylacétophénones manifestent une propriété importante qu'il convient de signaler dès maintenant. Grâce au caractère tertiaire de l'atome de carbone, — CRR_1R_2, directement uni au carbonyle de la molécule, ces cétones, quand on les chauffe au sein d'un carbure aromatique, avec de l'amidure, se scindent à la manière de la benzophénone et fournissent une trialcoylacétamide et du benzène

$$C^6H^5CO.CRR_1R_2 + NaNH^2 = C^6H^6 + R_2R_1R.CONHNa.$$

Les amides formées pouvant, à leur tour, être converties en acides ou en alcools, on possède ainsi un moyen pratique pour obtenir des acides trialcoylacétiques et des alcools trialcoyléthyliques.

Or on sait combien sont intéressants ces acides, par suite de la facilité avec laquelle ils fournissent des carbures non saturés, quand on les traite par du chlorure de phosphore ou des acides minéraux.

Les alcools ramifiés ne présentent pas moins d'intérêt, susceptibles qu'ils sont de se prêter à des transpositions moléculaires, quand on les soumet à l'action des agents déshydratants.

Indépendamment des propriétés que nous venons d'énumérer, les trialcoylacétophénones donnent avec les organomagnésiens des alcools tertiaires, nouvelles molécules encore plus ramifiées et dont l'équilibre est aussi plus chancelant que celui des acides pivaliques, quand on les chauffe ou qu'on les traite par certains réactifs.

L'étude des changements qui s'opèrent sous les influences les plus diverses, dans l'architecture des corps très arborescents que nous venons de signaler, est poursuivie systématiquement et nous permettra peut-être, un jour, de jeter quelque lumière sur la mécanique interne

de beaucoup de substances complexes, notamment de celles appartenant au groupe terpénique et à celui du camphre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nos premières recherches ont été effectuées avec un amidure qui nous a été gracieusement offert par les « Farbwerke vormals Meister, Lucius et Bruning, à Höchst » auxquelles nous adressons nos meilleurs remerciements. Cet amidure se présentait sous la forme de fragments de couleur grise, se broyant assez facilement en poudre fine et entrant rapidement en réaction avec les cétones. Dans la suite, nous nous sommes servis, tantôt d'un amidure fourni par la maison Kahlbaum de Berlin, tantôt d'un produit préparé par nous-mêmes, et avons souvent constaté des différences dans la manière dont se comportaient certains échantillons vis-à-vis des cétones.

Un amidure d'une dureté trop grande, résistant à l'écrasement, cède aussi moins facilement son sodium, tandis qu'un produit plus léger, se laissant broyer sans difficulté, entre plus facilement en réaction.

Nous nous sommes donc attachés à chercher les conditions dans lesquelles se forme ce dernier produit et avons trouvé que la méthode imaginée par Titherley était encore la meilleure.

On fait barboter un courant de gaz ammoniaque bien sec dans du sodium maintenu à 350°-400° jusqu'à ce que le sodium soit totalement combiné. L'opération se fait dans un creuset en fer de 20^{cm} à 25^{cm} de haut sur 8^{cm} à 10^{cm} de diamètre et muni d'un couvercle percé de deux trous. Dans l'un des trous s'engage un tube en fer obturé à l'un des bouts et destiné à recevoir le thermomètre ; dans l'autre on introduit le tube de fer amenant le courant d'hydrogène.

Quand tout le sodium a disparu, on verse la masse liquide sur une plaque de tôle ou de marbre et, aussitôt que le produit se trouve solidifié, on le casse en morceaux qu'on introduit dans des flacons bien secs. Il est de la plus haute importance que ces flacons soient bien bouchés et paraffinés, car au contact de l'air et de l'humidité l'amidure s'oxyde et se *transforme partiellement en azotite de sodium.*

L'amidure préparé à une température inférieure à 350°, à 280°-290° par exemple, possède un aspect grisâtre, à cause des fines particules de sodium qu'il retient en dissolution, se broie très difficilement et possède une aptitude réactionnelle moindre que celui obtenu à plus haute température. Celui-ci est en général plus léger, poreux, bien blanc, ne contient plus de sodium et se laisse facilement réduire en une poudre impalpable.

Remarque. — Dans toutes nos recherches où nous employons l'amidure, nous avons soin de le broyer dans un mortier préalablement chauffé à 50°-60°. La poudre qu'on obtient de la sorte est ensuite rendue impalpable par son broyage en présence d'éther anhydre qui s'évapore peu à peu.

Préparation des alcoylacétophénones. — Quand on fait agir de l'amidure de sodium bien pulvérisé sur une solution d'acétophénone dans de la benzine pure et sèche, on constate que l'amidure disparaît peu à peu, qu'il se dégage de l'ammoniaque, en même temps que le liquide s'échauffe. L'acétophénone sodée ainsi obtenue, traitée par de l'eau, régénère presque quantitativement la cétone dont on est parti.

Il n'en est plus de même quand la cétone est impure et qu'on prolonge l'action de la chaleur.

L'amidure de sodium n'exerce donc aucune action

condensante sur l'acétophénone dans les conditions que nous venons d'indiquer.

Pour préparer les alcoylacétophénones, on opère de la manière suivante : dans un ballon, muni d'un tube à brome et d'un réfrigérant ascendant terminé par un barboteur à mercure, on introduit l'amidure, réduit en poudre impalpable, et le solvant au sein duquel doit se faire la réaction. Par le tube à brome on fait ensuite arriver peu à peu la cétone à soder, diluée ou non dans le même solvant. On chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage presque plus d'ammoniaque. Au bout de quelque temps, tout l'amidure a disparu et se trouve remplacé par le dérivé sodé de la cétone qui parfois se solidifie.

Si l'on veut se rendre compte de la quantité d'ammoniaque dégagée, on peut recueillir le gaz dans un volume donné d'acide sulfurique titré.

Disons tout de suite qu'on ne recueille jamais la quantité théorique d'ammoniaque correspondant à l'amidure employé, même en faisant passer un gaz inerte dans le ballon.

Au bout de 30 minutes à 3 heures, suivant la cétone mise en réaction, le dégagement se ralentit et cesse.

La solution du dérivé sodé est alors presque limpide, légèrement colorée en brun, très hygroscopique et facilement oxydable. On la maintient à l'ébullition et l'on y fait tomber goutte à goutte l'iodure ou le bromure alcoolique. La double décomposition est vive et ne dure que peu de temps avec les iodures de méthyle et d'éthyle, mais nécessite parfois de 3 à 10 heures avec les iodures élevés dans la série. L'iodure de sodium formé dans la réaction ne se précipite qu'au bout de quelques minutes. Il est bon, lorsqu'on opère avec de l'iodure de méthyle, de faire arriver le tube de l'ampoule à brome assez près de la surface du liquide, afin d'éviter la formation d'iodure de tétraméthylammonium provenant de l'action de

l'éther haloïde sur l'ammoniaque qui se dégage au cours de la réaction. L'ammoniaque en dissolution dans le liquide ne réagit pas, l'iodure de méthyle se fixant de préférence sur la cétone sodée.

La substitution réalisée, on lave à plusieurs reprises la solution benzénique avec de l'eau, on élimine la benzine par distillation et l'on rectifie le liquide restant sous pression réduite.

Oximes des alcoylacétophénones. — Elles ont été préparées en faisant bouillir les cétones en milieu alcoolique avec un léger excès de chlorhydrate d'hydroxylamine additionné de la quantité théorique de carbonate de soude, lorsque nous avons eu affaire aux premiers termes.

Avec les termes supérieurs, nous avons trouvé que l'emploi du réactif de Crismer (chlorozincate d'hydroxylamine) était plus avantageux et donnait des rendements quantitatifs.

Triméthylacétophénone ou pivaloylbenzène

$$C^6H^5CO.C(CH^3)^3.$$

— Cette cétone, déjà obtenue par Nef dans les conditions indiquées [1], a été préparée en méthylant trois fois de suite l'acétophénone, suivant le mode opératoire indiqué plus haut. On obtient ainsi, successivement, l'éthylphénylcétone, l'isopropylphénylcétone et, finalement, la triméthylacétophénone. Des essais tentés pour séparer l'éthylphénylcétone de l'isopropyl et de la méthylphénylcétone n'ont pas donné de bons résultats avec les quantités de matière mise en œuvre. La distillation fractionnée ne peut être appliquée, dans ce cas, que lorsqu'on se trouve en présence de quantités notables de produits.

---

(1) Nef, *loc. cit.*



En épuisant la méthylation sur les cétones séparées de la triméthylacétophénone, on arrive à transformer la totalité de l'acétophénone en son dérivé triméthylé.

On pourrait naturellement aussi préparer cette cétone en méthylant deux fois l'éthylphénylcétone.

Mais le procédé le plus simple consiste à partir de l'isopropylphénylcétone, dont la synthèse, au moyen du chlorure d'isobutyryle et du benzène, en présence du chlorure d'aluminium, peut être réalisée facilement avec un rendement de 88 à 93 pour 100.

Comme avec l'acétophénone, la méthylation de l'isopropylphénylcétone peut se faire en milieu éthéré ou benzénique anhydre, soit au moyen de l'iodure, soit au moyen du bromure de méthyle. Nous croyons toutefois signaler une observation faite avec l'isopropylphénylcétone sodée.

Quand on traite cette cétone, en milieu benzénique, avec la quantité moléculaire d'amidure, on obtient, après le dégagement d'ammoniaque, une solution limpide.

Mais si, à ce moment, on ajoute une goutte d'eau ou un léger excès d'amidure, on observe la formation d'un précipité gélatineux, et le contenu du ballon peut même se prendre en masse si la solution benzénique est suffisamment concentrée. En décomposant cette masse par l'eau on régénère la presque totalité de l'isopropylphénylcétone dont on est parti. Une très faible quantité de cette cétone a cependant été scindée, car nous avons trouvé des traces d'acides benzoïque et isobutyrique.

Ajoutons qu'un pareil dérivé sodé, soumis à l'action de l'iodure de méthyle, donne les mêmes résultats que l'isopropylphénylcétone sodée en solution.

Quel que soit le mode opératoire employé, la *triméthylacétophénone* isolée se présente toujours sous la forme d'un liquide mobile, à odeur agréable et un peu poivrée, distillant à 103°-104° sous 13^{mm} (Nef indique 102° sous 12^{mm}).

L'*oxime* $C^6H^5C(=NOH)—C(CH^3)^3$ cristallisée dans l'alcool, constitue des tablettes fondant à 166°-167° (165°, Nef).

Éthyldiméthylacétophénone $C^6H^5—CO—C\begin{smallmatrix}C^2H^5\\(CH^3)^2\end{smallmatrix}$. — Cette cétone a été obtenue soit en méthylant deux fois la propylphénylcétone $C^6H^5CO.CH^2CH^2CH^3$, soit en éthylant, avec du bromure ou de l'iodure d'éthyle, l'isopropylphénylcétone. Dans ce dernier cas, en partant de 50g d'isopropylphénylcétone, nous avons obtenu 54g du produit cherché, passant à point fixe.

Les deux préparations peuvent se faire en milieu éthéré, mais il est préférable d'employer le milieu benzène.

Les produits obtenus ont été identifiés par leurs oximes. L'éthyldiméthylacétophénone est un liquide mobile, à odeur agréable et distillant à 112°,5 sous 10mm.

Analyse. — Substance, 0g,1471; CO^2 = 0g,4396; H^2O = 0,1248.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{12}H^{16}O$.
C	81,51	81,81
H	9,42	9,09

L'*oxime* se présente sous la forme d'aiguilles fondant à 139°, solubles dans l'alcool chaud d'où elle cristallise par refroidissement.

Analyse. — Substance, 0g,1284; CO^2 = 0g,3555; H^2O = 0g,1079.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{12}H^{11}NO$.
C	75,5	75,4
H	9,3	8,9

n-Propyldiméthylacétophénone $C^6H^5COC\begin{smallmatrix}CH^2CH^2CH^3\\(CH^3)^2\end{smallmatrix}$. — Cette cétone a été obtenue par l'action de l'iodure de

propyle normal sur l'isopropylphénylcétone sodée au moyen de l'amidure, en milieu benzénique.

En partant de 50^g d'isopropylphénylcétone on obtient 57^g-58^g de dérivé propylé, soit un rendement de 85 à 90 pour 100.

Liquide à odeur pénétrante passant à 121°-123° sous 10^{mm}.

Analyse. — Substance, $0^g,1034$; $CO^2 = 0^g,3108$; $H^2O = 0^g,0934$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{13}H^{18}O$.
C....................	81,98	82,11
H....................	10,05	9,47

L'oxime, préparée au moyen du réactif de Crismer, fond à 132°-133° et cristallise, au sein de sa solution hydroalcoolique, en aiguilles blanches.

Analyse. — Substance, $0^g,1667$; $CO^2 = 0^g,4692$; $H^2O = 0^g,1399$.

	Trouve pour 100.	Calculé pour $C^{13}H^{19}NO$.
C....................	76,14	76,1
H....................	9, 4	9,3

Isopropyldiméthylacétophénone

$$C^6H^5 - CO - C \begin{cases} (CH^3)^2 \\ CH \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \end{cases}$$

Cet isomère de la *n*-propyldiméthylacétophénone prend naissance dans des conditions analogues : il suffit de substituer, dans la préparation, de l'iodure d'isopropyle au propane iodé 1.

Dans une première opération on s'est servi, comme milieu, du benzène et l'on a chauffé le mélange pendant 8 heures.

Après le traitement habituel et la distillation on a

recueilli d'abord une notable quantité d'isopropylphénylcétone non entrée en réaction, puis une portion (environ 50 pour 100 de la théorie), passant à 120°-126° sous 11^mm, et constituée par la cétone cherchée. En remplaçant le benzène par du toluène, les rendements en isopropyldiméthylacétophénone sont beaucoup plus élevés, puisqu'ils peuvent atteindre 80 pour 100 de la théorie.

Cette cétone constitue un liquide mobile, à odeur assez agréable et distillant à 125°-126° sous 11^mm.

Analyse. — Substance, 0g,1688; CO^2 = 0g,5082; H^2O = 0g,1433.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{13}H^{18}O$.
C	82,10	82,11
H	9,42	9,47

Oxime. — Elle prend naissance en chauffant la cétone, dissoute dans l'alcool, avec le sel de Crismer. Aiguilles fondant à 152°-153°.

Analyse. — Substance, 0g,1984; CO^2 = 0g,5118.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{13}H^{19}NO$.
C	75,86	76,10
H	9,44	9,27

Essai de préparation de la pseudobutyldiméthylacétophénone. — L'obtention de l'isopropyldiméthylacétophénone, en partant de l'iodure d'isopropyle et de la diméthylacétophénone, nous a montré que les iodures secondaires réagissent vis-à-vis des cétones sodées comme les iodures primaires.

Nous avons essayé de condenser l'iodure de butyle tertiaire $(CH^3)^3$—CI avec la même cétone, mais, quelles que fussent les conditions dans lesquelles nous avons fait réagir l'iodure, nous n'avons jamais réussi à obtenir le produit de condensation cherché. Qu'on opère en mi-

lieu éthéré, benzénique, toluénique ou xylénique, avec la quantité théorique d'amidure de sodium et d'isopropylphénylcétone, ou avec une quantité d'amidure inférieure, il se dégage toujours de l'isobutylène et après la distillation du liquide on retrouve l'isopropylphénylcétone inaltérée.

Les mêmes résultats négatifs se produisent quand, à cette cétone, on substitue l'éthyl et la *n*-propylphénylcétone.

On peut donc conclure de ces essais que les iodures alcooliques tertiaires ne sont pas susceptibles d'entrer en réaction avec les cétones sodées, comme les iodures primaires et secondaires.

Méthyldiéthylacétophénone $C^6H^5.CO.C\begin{cases}CH^3\\(C^2H^5)^2\end{cases}$. — Préparée au moyen de deux éthylations successives de l'éthylphénylcétone, cette cétone a été obtenue avec un rendement de 80 à 85 pour 100 du rendement théorique.

Elle constitue un liquide, à odeur aromatique et distillant de 125° à 126° sous 11^{mm}.

Analyse. — Substance, $0^g,1510$; $CO^2 = 0^g,4530$: $H^2O = 0^g,1295$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{13}H^{18}O$.
C..................	81,79	82,1
H..................	9,53	9,5

Son oxime fond à 121° et est très soluble dans l'alcool, même dilué.

Analyse. — Substance, $0^g,1716$; $CO^2 = 0^g,4781$; $H^2O = 0^g,1373$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{13}H^{19}NO$.
C..................	75,97	76,1
H..................	8,9	9,3

Triéthylacétophénone $C^6H^5.CO.C(C^2H^5)^3$. — Cette cétone a été obtenue :

1° Par éthylation successive de l'acétophénone en milieu benzénique;

2° Par éthylation (deux fois) de la propylphénylcétone également en milieu benzénique.

Les deux cétones se sont montrées identiques par leurs oximes.

C'est un liquide à odeur très agréable, passant à 145°-146° sous 16^{mm}.

Analyses.

I. Substance. $0^g,1744$; $CO^2 = 0^g,5235$; $H^2O = 0^g,1552$.
II. » $0^g,2313$; $CO^2 = 0^g,6954$.

	Trouvé pour 100.		Calculé
	I.	II.	pour $C^{14}H^{20}O$.
C	81,9	82,0	82,3
H	9,9	»	9,8

L'oxime ne se prépare qu'avec le réactif de Crismer.

Cristallisée dans l'alcool aqueux, elle se présente sous la forme de fines aiguilles blanches fondant à 160°-161°.

Analyse. — Substance, $0^g,1712$; $CO^2 = 0^g,4795$; $H^2O = 0^g,1467$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{14}H^{21}NO$.
C	76,39	76,71
H	9,52	9,58

Méthyléthylpropylacétophénone $C^6H^5.CO.C\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ -C^2H^5 \\ \diagdown C^3H^7\end{matrix}$. — Pour préparer cette cétone on s'est adressé à l'éthylphénylcétone qui a été sodée et éthylée au sein de la benzine. Le produit obtenu a été rectifié et l'on a isolé une frac-

tion passant à 105°-107°, à côté d'une autre passant au-dessus de cette température. Cette dernière, qui n'a pas été purifiée, est sans doute constituée par un mélange de méthyléthylacétophénone et de diéthylméthylacétophénone.

Quant au produit distillant à 105°-107°, nous l'avons considéré comme de l'éthylméthylacétophénone et avons soumis son dérivé sodé à l'action de l'iodure de propyle normal. On obtient ainsi un liquide passant de 135° à 136° sous 11^{mm} et qui constitue bien la méthyléthylpropylacétophénone comme le montre l'analyse.

Substance, $0^g,2012$; $CO^2 = 0^g,6052$; $H^2O = 0^g,1805$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{14}H^{20}O$.
C	82,04	82,3
H	9,97	9,8

L'oxime préparée avec le réactif de Crismer fond à 99°-100°.

Analyse. — Substance, $0^g,1985$; $CO^2 = 0^g,5552$; $H^2O = 0^g,1775$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{14}H^{21}NO$.
C	76,3	76,7
H	9,9	9,6

Cette même *méthyléthylpropylacétophénone* a été préparée par une autre voie en propylant d'abord, toujours par le même procédé, l'éthylphénylcétone. On obtient d'abord la *propylméthylacétophénone* $C^6H^5.CO\,CH\Big\langle{CH^3 \atop C^3H^7}$ sous la forme d'un liquide mobile distillant à 117°-120° sous 12^{mm}, et dont l'odeur rappelle celle des cétones que nous venons de décrire.

Analyse. — Substance, $0^g,1542$; $CO^2 = 0^g,4626$; $H^2O = 0^g,1271$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{12}H^{16}O$.
C..................	81,82	81,82
H..................	9,15	9,10

Traitée par de l'amidure de sodium et de l'iodure d'éthyle, au sein du benzène, la propylméthylacétophénone fournit environ 80 pour 100 de *méthyléthylpropylacétophénone* bouillant à 135°, sous 11^{mm}, identique à celle que nous venons de décrire.

Son *oxime* fond à 99°-100° et distille à 160°-165° sous 14^{mm}. Le mélange des oximes, obtenues avec les cétones provenant des deux préparations différentes, fond à la même température de 99°-100°.

Nous verrons dans la suite que, chauffées avec de l'amidure de sodium au sein du benzène, les cétones des deux provenances fournissent la même amide.

Allyldiméthylacétophénone $C^6H^5.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\C^3H^5\end{cases}$. — Cette cétone a été obtenue par allylation de l'isopropylphénylcétone, sodée en milieu benzénique, au moyen du bromure ou de l'iodure d'allyle. Les rendements sont de 90 pour 100 de la théorie.

Liquide à odeur peu agréable passant à 121° sous 11^{mm}.

Analyse. — Substance, $0^g,1550$; $CO^2 = 0^g,4693$; $H^2O = 0^g,1207$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{13}H^{17}O$.
C..................	82,58	82,97
H..................	8,65	8,51

Ce composé, chauffé pendant 10 heures en solution alcoolique, avec le réactif de Crismer, ne donna pas d'oxime.

Pour terminer la série des acétophénones trialcoylées,

nous avons cherché à préparer un représentant dans lequel une des chaînes aliphatiques substituées à l'hydrogène fût une chaîne assez lourde et contînt au moins 10^{at} de carbone.

Nous nous sommes adressés dans ce but à l'*undécylphénylcétone* ou *laurylbenzène*

$$C^6H^5.CO.CH^2-(CH^2)^9-CH^3$$

que nous avons diméthylé par la méthode ordinaire.

Le *laurylbenzène*, déjà préparé par Kipping et Russell (1), a été obtenu par l'action du chlorure de lauryle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium.

Il se présente sous la forme d'une masse cristalline à odeur rappelant celle de l'orange, fondant à 45°, et distillant à 201°-202° sous 9^{mm}.

En partant de 150^g de chlorure de lauryle, nous avons obtenu 168 de^g cétone.

Analyse. — Substance, $0^g,1799$; $CO^2 = 0^g,5473$; $H^2O = 0^g,1775$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{18}H^{28}O$.
C....................	82,97	83,08
H....................	10,95	10,8

Monométhyldécylacétophénone ou ~~α-méthyllaurylbenzène~~

$$C^6H^5CO.CH\begin{cases}CH^3\\C^{10}H^{21}\end{cases}.$$

La méthylation du laurylbenzène s'est faite au sein du benzène, en suivant les prescriptions signalées au début de ce Mémoire. La réaction entre l'iodure de méthyle et la cétone sodée se produit assez rapidement, et

(1) KIPPING et RUSSELL, *J. Chem. Soc.*, t. LXVII, 1895, p. 506.

il suffit de chauffer pendant 2 heures pour qu'elle soit totale.

La nouvelle cétone, extraite par distillation et rectification, se présente sous la forme d'un liquide passant à 199°-200° sous 9^{mm} à 10^{mm}. Rendement 48^g, pour 72^g de laurylbenzène employé.

Analyse. — Substance, $0^g,1616$; $CO^2 = 0^g,4909$; $H^2O = 0^g,1595$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{19}H^{30}O$.
C....................	82,8	83,2
H....................	10,96	11,1

Ce produit n'est, sans doute, pas d'une pureté parfaite et contient probablement des traces de laurylbenzène et de diméthyllaurylbenzène. Comme il devait nous servir à préparer ce dernier dérivé, nous l'avons employé tel quel.

Diméthyldécylacétophénone ou *αα-diméthyllaurylbenzène*

$$C^5H^5CO.C\begin{cases}CH^3\\(CH^2)^9CH^3.\\CH^3\end{cases}$$

La méthylation de la monométhyllaurylcétone (41^g) s'est faite dans des conditions identiques à celles dans lesquelles on s'est placé pour obtenir cette dernière. On s'est borné à remplacer le benzène par le toluène.

Après rectification, on obtient environ 40^g de dérivé diméthylé distillant à 198°-199° sous 9^{mm} à 10^{mm}, et se présentant sous la forme d'une huile presque inodore et ne cristallisant pas, même à —10°.

Analyse. — Substance, $0^g,1859$; $CO^2 = 0^g,5660$; $H^2O = 0^g,1884$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{20}H^{32}O$.
C....................	83,03	83,33
H....................	11,26	11,11

Il est à remarquer que l'introduction de groupes méthyliques dans le laurylbenzène a pour effet d'abaisser le point d'ébullition des dérivés.

	Points d'ébullition.	Pression.
	° °	mm
Laurylbenzène............	201-202	9
α-Méthyllaurylbenzène......	199-200	9 à 10
αα-Diméthyllaurylbenzène ..	198-199	9 à 10

Autre remarque. — Tandis que le laurylbenzène a pu être obtenu à l'état solide, ses deux dérivés méthylés restent liquides.

Dans les molécules que nous venons d'étudier, le groupement C R R_1 R_2 concourant, avec le radical phényle, à la formation des cétones, est uniquement constitué par des radicaux aliphatiques.

Il était intéressant de s'assurer quelle serait, vis-à-vis de l'amidure de sodium, l'allure de cétones dans lesquelles ce groupement —C R R_1 R_2 renfermerait des radicaux dans le genre du radical benzyle.

Il s'agissait, en un mot, de savoir dans quel sens se ferait la rupture de ces cétones ainsi alourdies, sous l'influence de l'amidure.

Comme nous le verrons dans la suite de ce travail, celles qui ont été décrites se scindent, d'une façon générale, de la façon suivante :

$$(I)\ C^6H^5.CO-CRR_1R_2+NH^2Na \rightarrow C^6H^6+R_2R_1R.C.CONH^2.$$

Mais on peut aussi concevoir une autre rupture, suivant laquelle il se formerait de la benzamide et un carbure

$$(II)\ C^6H^5COCRR_1R_2+NH^2Na \rightarrow C^6H^5.CONH^2+R_2R_1R.CH.$$

C'est donc pour vérifier si la réaction s'accomplit suivant l'équation (I) ou l'équation (II) que les dérivés, que nous allons décrire, ont été préparés.

Monobenzyl et dibenzylacétophénones. — Quand on fait agir, au sein de l'éther, une molécule de chlorure de benzyle sur une molécule d'acétophénone sodée par l'amidure, on remarque une réaction immédiate et, au bout de peu de temps, il se dépose du chlorure de sodium. En décomposant le produit de la réaction par l'eau, décantant et chassant l'éther, on obtient, par distillation, trois fractions : 1° une portion passant vers 100° sous 12^{mm} et renfermant environ 45 pour 100 d'acétophénone; 2° une fraction distillant de 175° à 190° sous 11^{mm}, et 3° enfin une dernière partie passant entre 245° et 260° sous 11^{mm} sans laisser de résidu appréciable.

Les deux dernières fractions, abandonnées à elles-mêmes, ne tardent pas à se prendre en masse. De la fraction passant à 175°-190°, on retire par cristallisation dans l'alcool un corps fondant à 72°-73°, et constitué par de la benzylacétophénone $C^6H^5.CO.CH^2CH^2C^6H^5$ déjà préparée, dans les mêmes conditions, par M. Claisen (1).

Quant à la dernière fraction, cristallisée dans l'alcool, elle fournit un corps fondant à 78° et représentant la dibenzylacétophénone $C^6H^5.CO.CH\left\langle\begin{matrix}CH^2C^6H^5\\CH^2C^6H^5\end{matrix}\right.$.

C'est de ces deux composés que nous sommes partis pour préparer les cétones à complexe tertiaire.

Monométhyl et diméthylbenzylacétophénones. — En faisant agir, sur une solution de benzylacétophénone dans le benzène, les proportions voulues d'amidure de sodium pour produire un dérivé monosodé, on observe d'abord une dissolution partielle de ce dernier, sans qu'il y ait un dégagement d'ammoniaque. Celui-ci ne commence que lorsqu'on chauffe la solution.

---

(1) CLAISEN, *loc. cit.*

Au bout de 2 à 3 heures, on ajoute au mélange un peu plus que le poids d'iodure de méthyle ($\frac{1}{5}$) nécessaire pour produire un dérivé monométhylé et l'on constate aussitôt la formation d'un dépôt d'iodure de sodium.

Après avoir continué à chauffer pendant 2 à 3 heures, on décompose par de l'eau et l'on distille.

Sur 35g de benzylacétophénone employés, on obtient 30g-31g d'un liquide passant de 184°-186° sous 11mm, et que nous avons considéré comme devant être de la *mono-méthylbenzylacétophénone* $C^6H^5.CO.CH\langle{}^{CH^3}_{CH^2-C^6H^5}$.

Nous l'avons dissous dans le toluène et l'avons successivement traité par de l'amidure et de l'iodure de méthyle. La réaction est normale. En distillant le produit, après décomposition par l'eau, on retire 25g d'une huile passant de 180° à 185° sous 11mm. Soumise au refroidissement cette huile s'est refusée à cristalliser.

On obtient la même cétone, avec un rendement de 80 à 90 pour 100 du rendement théorique en benzylant l'isopropylphénylcétone au sein de la benzine.

L'analyse montre qu'elle est constituée par la *benzyl-diméthylacétophénone* cherchée $C^6H^5.CO.C\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^2C^6H^5\\CH^3\end{smallmatrix}$.

Analyse. — Substance, 0g,2209; CO^2 = 0g,6948; H^2O = 0g,1532.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{17}H^{18}O$.
C	85,78	85,71
H	7,70	7,56

L'*oxime* $C^6H^5.C(=NOH)-C\langle{}^{(CH^3)^2}_{CH^2C^6H^5}$ préparée en faisant agir le chlorhydrate d'hydroxylamine et le carbonate de potasse sur une solution alcoolique de la cétone, quelle

que soit sa provenance, cristallise au sein de la benzine, dans laquelle elle n'est soluble qu'à l'ébullition, sous la forme de petites aiguilles fondant à 191°.

Analyse. — Substance, 0g,1584; CO^2 = 0g,4675; H^2O = 0g,1112.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{11}H^{19}NO$.
C	80,51	80,63
H	7,80	7,51

Méthyldibenzylacétophénone $C^6H^5CO.C\begin{smallmatrix}/CH^3\\ \backslash(CH^2C^6H^5)^2\end{smallmatrix}$. — Au sein de la benzine, même bouillante, l'amidure de sodium, tout en se dissolvant partiellement dans la dibenzylacétophénone, ne semble cependant pas être décomposé, car il ne se dégage pas d'ammoniaque. Aussi avons-nous substitué à ce carbure du xylène. Dans ces conditions, la température de réaction s'élevant à 130°, nous avons obtenu, au bout de 5 heures, un dégagement d'ammoniaque correspondant aux $\frac{4}{5}$ de la quantité théorique. Nous avons alors ajouté l'iodure de méthyle dans les proportions voulues et chauffé le mélange pendant 6 à 7 heures.

Après décomposition par l'eau, distillation et rectification, nous avons isolé un liquide passant à 255°-257°, sous 11mm, et qui se prend en masse par le refroidissement. Cristallisé au sein de l'alcool, dans lequel il n'est pas très soluble, il constitue des cristaux prismatiques fondant à 61°.

Analyse. — Substance, 0g,2328; CO^2 = 0g,7502; H^2O = 0g,1475.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{23}H^{22}O$.
C	87,88	87,89
H	7,04	7,01

Nous avons préparé les homologues supérieurs de la

benzyldiméthylacétophénone en partant de l'isopropylphénylcétone sodée et substituant au chlorure de benzyle les bromures de xylyle.

Ces bromures de xylyle, déjà connus, ont été obtenus en traitant pas une quantité insuffisante de brome ($\frac{2}{3}$ de molécule) les vapeurs de *o*-, *m*- et *p*-xylène (1^{mol}). Il ne se forme, dans ces conditions, que très peu de bibromure et, après deux rectifications, on isole généralement le bromure à l'état de pureté. Le bromure d'*o*-xylyle employé distillait à 108° sous 16^{mm}. Le bromure de *m*-xylyle possède une odeur piquante et passe à 105° sous 13^{mm}.

Quant au bromure de *p*-xylyle, il se présente sous la forme d'un liquide distillant à 100° sous 10^{mm} et se prenant, par le refroidissement, en une masse cristalline fondant à 35°. Tous les trois possèdent une odeur piquante très prononcée.

o-xylyldiméthylacétophénone

$$C^6H^5.CO - C\begin{cases} CH^3 \\ CH^2 - C^6H^4 - CH^3\text{-}1.2. \\ CH^3 \end{cases}$$

— La condensation du bromure d'orthoxylène avec l'isopropylphénylcétone sodée a été effectuée au sein de l'éther anhydre dans les conditions ordinaires. On a obtenu la cétone cherchée avec un rendement de 88 à 90 pour 100.

C'est un liquide huileux distillant de 199° à 200° sous 15^{mm}.

Analyse. — Substance, $0^g,2002$; $CO^2 = 0^g,6283$; $H^2O = 0^g,1515$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{18}H^{20}O$.
C	85,58	85,72
H	8,30	7,94

m-xylyldiméthylacétophénone. — L'isopropylphénylcétone a été sodée au sein du benzène et additionnée de

bromure de *m*-xylyle. Quand la condensation fut terminée, on isola le produit comme à l'ordinaire et l'on obtint une huile distillant de 196° à 197° sous 12^{mm} et ne cristallisant pas.

Analyse. — Substance 0g,2445; CO^2 = 0g,7669; H^2O = 0g,1822.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{18}H^{20}O$.
C....................	85,55	85,72
H....................	8,27	7,94

La *p-xylyldiméthylacétophénone* a été obtenue, comme ses isomères, en employant le bromure de *p*-xylyl cristallisé. Liquide épais passant de 200° à 202° sous 13mm.

Analyse. — Substance, 0g,2103; CO^2 = 0g,6624; H^2O = 0g,1498.

	Trouvé pour 100.	Calculé.
C....................	85,85	85,72
H....................	7,93	7,94

Anisyl ou *paraméthoxybenzyldiméthylacétophénone*

$$C^6H^5.CO.C\begin{cases}CH^3\\CH^2-C^6H^4OCH^3.\\CH^3\end{cases}$$

— Le chlorure d'anisyle nécessaire pour réaliser la synthèse de cette cétone a été préparé de deux façons différentes :

1° Une solution éthérée d'alcool anisique, maintenu dans de la glace, a été saturée par du gaz chlorhydrique. Le produit a ensuite été décanté, pour séparer l'eau formée, et abandonné sur du chlorure de calcium. On chasse l'éther et l'on distille dans un vide, d'au moins 12mm à 13mm, en évitant soigneusement toute trace d'eau.

2° On fait réagir le chlorure de thionyle sur de l'alcool anisique bien sec. Il se dégage régulièrement de l'acide

chlorhydrique et de l'anhydride sulfureux. On termine l'opération en chauffant le liquide dans le vide à une température de 60° pour éliminer les dernières traces de $SO\,Cl^2$. Il suffit d'étendre le chlorure ainsi préparé d'éther anhydre, ou de benzène, pour la condensation avec l'isopropylphénylcétone sodée. Celle-ci s'opère normalement et est terminée au bout de 1 heure de chauffe, au moment où le liquide commence à brunir. On traite la solution par l'eau et, après décantation, on le soumet à la rectification.

On retire d'abord une certaine quantité d'isopropylphénylcétone non entrée en réaction, puis de 210° à 235°, sous 15mm, il passe une portion visqueuse qui, soumise à une nouvelle rectification, distille à 222°-224° sous 15mm.

Les rendements n'ont pas dépassé 60 pour 100 et au fond du ballon restait environ 15 pour 100 de goudron.

Analyse. — Substance, 0,2023; CO^2 = 0g,5968; H^2O = 0g,1392.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{18}H^{20}O^2$.
C	80,46	80,59
H	7,6	7,46

Toutes les cétones préparées jusqu'à présent peuvent se rattacher à l'acétophénone et être considérées comme de l'acétylbenzène dans lequel les trois atomes d'hydrogène du groupe méthyle sont remplacés par trois radicaux hydrocarbonés. En un mot, un des radicaux seulement se prête à la substitution; l'autre, le radical phényle, n'étant pas apte à échanger de l'hydrogène contre un groupement alcoolique, dans les conditions de l'expérience.

Il était intéressant de s'assurer si des cétones de la forme

$$Ar\,CH^2.CH^2.CO.CH^2.CH^2.Ar$$

ou de la forme

$$Ar\,CH^2.CH^2.CO.CH^2.CH^2\,Al,$$

où Ar et Al sont respectivement des radicaux aromatiques ou aliphatiques, se laissent alcoyler de la même façon que les cétones employées dans les recherches précédentes.

Pour effectuer cet essai, nous nous sommes adressés a la *dibenzylacétone symétrique* ou *diphényl*–1.5–*pentanone*-3, à la *monophényl*-1-*pentanone*-3 et à la *phényl*-1-*butanone*-3.

La *dibenzylacétone symétrique*

$$C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CH^2.CH^2C^6H^5$$

a été obtenue par Dunschmann et v. Pechmann (1) :

1° En chauffant avec les alcalis, ou les acides, l'éther dibenzylacétonecarbonique symétrique;

2° En calcinant l'hydrocinnamate de calcium.

Le produit obtenu constitue un liquide huileux, distillant à 280°-285° sous 130^{mm} et donnant une oxime fondant à 92°. La même cétone a aussi été préparée par Harriès (2), par réduction de la benzylidènebenzylacétone $C^6H^5CH = CH.CO.CH^2.CH^2.C^6H^5$ au moyen de l'amalgame de sodium et l'acide acétique. Huile distillant à 280°-285° sous 130^{mm}.

Elle est enfin signalée par Manchot et Krische (3) qui l'ont préparée par la méthode de Dunschmann et v. Pechmann, et pour lesquels c'est une huile jaune distillant à 225° sous 15^{mm}. Étant donnée la facilité avec laquelle on peut obtenir la dibenzylidènacétone

$$C^6H^5.CH = CH.CO.CH = CH^2C^6H^5,$$

nous avons réduit cette cétone dans les conditions suivantes :

On dissout à chaud 25^g de dibenzylidènacétone dans

(1) Dunschmann et v. Pechmann, *Ann. Chem.*, t. CCLXI, p. 186.
(2) Harriès, *Ann. Chem.*, t. CCCXXX, p. 234.
(3) Manchot et Krische, *Ann. Chem.*, t. CCCXXXVII, p. 188.

250g d'alcool à 95°, et à cette solution on ajoute, peu à peu, 1500g d'almagame de sodium à 2,5 pour 100, en ayant soin de maintenir le milieu acide au moyen de l'acide acétique et d'agiter le mélange de temps en temps. La réaction peut être terminée au bout de 1 heure. On ajoute ensuite au liquide trois fois son volume d'eau et l'on épuise à l'éther. Après l'avoir séchée sur du chlorure de calcium, la solution éthérée est évaporée et le résidu est distillé sous pression réduite.

La dibenzylacétone recueillie passe à 205°-208° sous 13mm et fournit une oxime fondant à 91° (Dunschmann et v. Pechmann 92°). Elle est donc identique au produit signalé par ces auteurs. Rendement 60 pour 100.

La *phénylpentanone*-3 $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CH^2.CH^3$ déjà connue a été préparée par la méthode de Harriès et H. Muller (1), méthode qui consiste à réduire par l'amalgame de sodium une solution alcoolique de la 1-phényl-1-penténone-3 $C^6H^5.CH = CH.CO.CH^2.CH^3$ obtenue par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec la méthyléthylcétone.

Liquide bouillant à 125°-130° sous 14mm et ne fournissant pas d'oxime cristallisée.

La *benzylacétone* ou 1-phénylpentanone

$$C^6H^5CH^2.CH^2.CO.CH^3,$$

depuis longtemps connue, a été préparée par réduction de la monobenzylidenacétone.

Diphényl-1.5-*tétraméthyl*-2.2.4.4-*pentanone*-3

$$C^6H^5.CH^2.C\begin{smallmatrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{smallmatrix}-COC\begin{smallmatrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{smallmatrix}-CH^2C^6H^5.$$

— Une solution de 15g de dibenzylacétone symétrique dans

(1) Harriès et Muller, *Ber. deut. chem. Ges.*, t. XXXV, p. 966.

l'éther anhydre a été addtionnée de 3^g d'amidure de sodium pulvérisé, et, après dissolution et dégagement de la presque totalité de l'ammoniaque, le liquide a été traité par 10^g d'iodure de méthyle. On chauffe au bain-marie jusqu'à réaction complète et l'on isole le corps formé par distillation. On le redissout dans l'éther anhydre et on l'additionne de la même quantité d'amidure, puis, après dissolution de ce dernier et départ de l'ammoniaque, on ajoute de nouveau 10^g d'iodure de méthyle.

Quand on juge que la réaction est achevée, on extrait le produit formé et on le soumet à un troisième traitement analogue, toujours au sein de l'éther. Celui-ci terminé, on chasse l'éther qu'on remplace par le benzène, la quatrième méthylation ne pouvant s'effectuer qu'au sein de ce carbure.

Quand, au bout de cette opération, on isole la cétone formée, on constate qu'elle n'est pas encore pure et qu'elle renferme encore des produits inférieurs. Pour effectuer la méthylation totale, on soumet une dernière fois le produit, au sein du benzène, à l'action successive de $1^g,5$ d'amidure de sodium et de 7^g d'iodure de méthyle et l'on sépare finalement, par rectification, la cétone cherchée.

La *tétraméthyldibenzylacétone* symétrique se présente sous la forme d'un liquide huileux distillant de 203° à 208° sous 10^{mm}. Soluble dans la plupart des solvants organiques, cette cétone ne se combine ni à l'hydroxylamine, ni à la semicarbazide, ni à la phénylhydrazine et se comporte, par conséquent, à l'égard de ces réactifs, comme toutes les hexaalcoylacétones connues.

Analyse. — Substance, $0^g,2191$; $CO^2 = 0^g,6886$; $H^2O = 0^g,182$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{21}H^{26}O$.
C	85,7	85,7
H	9,2	8,8

Nous avons déjà fait remarquer [1] que ce composé se rompt, sous l'influence de l'amidure de sodium, en isobutylbenzène et en benzyldiméthylacétamide identique à celle qu'on obtient par la rupture, en présence du même amidure, de la diméthylbenzylacétophénone. Il n'y a donc aucun doute sur la constitution de notre nouvelle cétone.

Phényl-1-tétraméthyl-2.2.4.4-pentanone-3

$$C^6H^5CH^2.C\begin{matrix}\diagup CH^3\\ -COC\\ \diagdown CH^3\end{matrix}\begin{matrix}\diagup CH^3\\ -CH^3.\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

La phényl-1-pentanone-3 $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CH^2—CH^3$ a été soumise, trois fois de suite, au sein de l'éther sec, au même traitement que la dibenzylacétone symétrique. Au bout de la troisième méthylation, on a dissous le produit formé et isolé dans la benzine, on l'a traité par de l'amidure et, après dégagement de l'ammoniaque, on l'a chauffé avec de l'iodure de méthyle.

Après plusieurs rectifications on obtient finalement une huile, distillant de 139° à 144° sous 16^{mm} et dont la composition répond bien à celle de la cétone cherchée.

Analyse. — Substance, $0^g,194$; $CO^2 = 0^g,5838$; $H^2O = 0^g,1783$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{15}H^{22}O$.
C	82,2	82,5
H	10,2	10,09

Les produits de dédoublement [2], isobutylbenzène et triméthylacétamide que cette cétone fournit, quand on chauffe sa solution dans le benzène avec un peu plus que

(1) HALLER, *Comptes rendus*, t. CXLIX, p. 5.
(2) A. HALLER, *Comptes rendus*, t. CLIV, p. 558.

la quantité théorique d'amidure de sodium, prouve surabondamment qu'elle a la constitution que nous lui assignons.

Ajoutons enfin que, pas plus que les diverses hexaalcoylacétophénones déjà signalées, la phényl-1-tétraméthyl-2.2.4.4-pentanone-3 ne se combine à l'hydroxylamine la semicarbazide et à la phénylhydrazine.

Essai de méthylation de la benzylacétone

$C^6H^5.CH^2.CH^2.CO\,CH^3$.

— Nous nous attendions à ce que cette cétone se laisse méthyler comme son homologue supérieur la phényl-1-pentanone-3 $C^6H^5\,CH^2\,CH^2.CO\,C^2H^5$ ou comme l'acétophénone. Il n'en est rien. Quelles que fussent les conditions dans lesquelles nous nous plaçâmes, nous avons toujours obtenu des produits résineux ne se prêtant à aucune purification. Comme beaucoup de méthylcétones, la benzylacétone se condense sur elle-même quand on la chauffe avec l'amidure de sodium.

Appendice. — Nous avons fait remarquer, au début de ce Mémoire, que s'il est assez facile de méthyler, jusqu'à saturation, l'acétophénone, de façon à obtenir de la triméthylacétophénone, l'alcoylation directe de cette cétone avec des homologues supérieurs de l'iodure de méthyle était, sinon impossible, du moins très laborieuse.

Pour obtenir des trialcoylacétophénones dans lesquelles les radicaux aliphatiques substitués sont relativement lourds, nous avons dû nous adresser directement aux monoalcoyl- ou dialcoylacétophénones comme les éthylpropyl-, isopropyl- et décylphénylcétones sur lesquelles l'amidure de sodium ne produit aucune action condensante dans les conditions où nous avons opéré.

Dans les essais que nous allons relater, on verra com-

bien il est difficile d'introduire directement dans l'acétophénone les radicaux propyle et isobutyle.

Action de l'iodure de propyle sur l'acétophénone sodée. — Quand on fait agir, sur de l'acétophénone, sodée de la façon habituelle au sein du benzène, de l'iodure de propyle, la substitution ne s'effectue que très lentement. Au sein du toluène la réaction est plus rapide, tandis qu'au sein du xylène, elle est terminée au bout de 5 heures. Dans les trois cas les résultats sont sensiblement les mêmes.

Voici les détails d'une opération au sein du xylène.

Nous avons sodé 30^g d'acétophénone dissous dans 120^g de xylène avec 10^g d'amidure de sodium. On chauffe à l'ébullition; l'ammoniaque se dégage et, au bout de 30 minutes, le produit se prend en masse par suite de la précipitation de l'acétophénone sodée. On ajoute alors 45^g d'iodure de propyle. Le précipité gélatineux se transforme peu à peu en un précipité plus dense d'iodure de sodium.

Après avoir chauffé pendant 4 à 5 heures, on laisse refroidir et l'on verse le liquide sur de la glace. On sépare par décantation et la solution xylénique est lavée à l'eau. Dans les eaux alcalines, on décèle de petites quantités d'acide benzoïque.

Pour isoler le produit de la réaction on élimine le carbure par distillation à la pression ordinaire, et le résidu est fractionné. On recueille ainsi :

I. 15^g d'un liquide passant de 110° à 140° sous 13^{mm} et constitué par un mélange d'acétophénone et de propylacétophénone ou butylphénylcétone.

II. 15^g d'une fraction distillant entre 200°-230° sous 13^{mm} et renfermant principalement de la dypnone.

III. 6^g environ d'un produit visqueux d'un jaune foncé et qui passe au-dessus de 230° à la même pression.

Après fractionnement la portion I a fourni 5g d'acétophénone et 9g de *propylacétophénone* ou *butylphénylcétone*, d'odeur assez agréable et distillant à 131°-133° sous 13mm.

Cette cétone a déjà été préparée par Perkin et Calmon (1), au moyen de benzoylpropylacétate d'éthyle, et par Layraud (2), en faisant agir du chlorure de valéryle normal sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium.

Analyse. — Substance, 0g,1709; $CO^2 =$ 0g,5103; $H^2O =$ 0g,1380.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{11}H^{14}O$.
C	81,43	81,48
H	8,96	8,64

Traitée en solution alcoolique par du chlorure de zinc hydroxylamine, notre cétone fournit une oxime qui distille vers 163°-165° sous 13mm et qui se prend en masse par le refroidissement. Par cristallisation dans l'éther de pétrole, on l'obtient sous la forme d'aiguilles fondant à 51°-52° (52°-52°,50 Layraud).

Analyse. — Substance, 0g,2390; $CO^2 =$ 0g,6574; $H^2O =$ 0g,1875.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{11}H^{13}ON$.
C	75,0	74,6
H	8,7	8,5

L'isocyanate de phényle réagit instantanément sur cette oxime dissoute dans l'éther de pétrole, pour donner une carbanilidoxime, qui se présente sous la forme de petites aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'éther de pétrole, plus soluble dans l'éther.

(1) *Jour. of Chem. Soc.*, t. XLIX, p. 161.
(2) Layraud, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXV, p. 223.

Cristallisée au sein d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle fond à 91°-92°.

Analyse. — Substance, 0g,2226; CO^2 = 0g,5947; H^2O = 0g,1426.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{18}H^{18}O^2N$.
C	72,86	72,97
H	7,11	6,76

Il n'y a donc aucun doute à avoir sur l'identité de la cétone, que nous avons obtenue, avec celle déjà connue.

La fraction II, soumise à une nouvelle rectification, a finalement fourni 13g d'un liquide jaune et huileux qui distille à 207°-210° sous 13mm et qui n'est autre chose que de la *dypnone* de Delacre. Cet auteur lui assigne le point d'ébullition de 225° sous 22mm.

Le résidu provenant de la distillation constitue un produit plus ou moins visqueux qui, selon le traitement qu'on lui fait subir, fournit plusieurs produits.

Si l'on se borne à chauffer la matière jusqu'à 260°, sous 13mm, pour éliminer les dernières portions de dypnone, et qu'on coule à chaud le fond du ballon, on obtient une résine d'un jaune orange qui est plus ou moins molle. Mise à macérer avec de l'alcool absolu, cette résine se dissout partiellement en laissant déposer une poudre blanche qu'on recueille et qu'on fait cristalliser dans un mélange de benzène et d'alcool absolu. On obtient de la sorte des tables terminées en biseaux mélangées de mamelons blancs d'un autre produit.

Après plusieurs cristallisations dans les mêmes solvants et aussi dans l'éther, on réussit à avoir ces tables dans un état de pureté à peu près suffisant pour l'analyse.

I. Substance, 0g,2210; CO^2 = 0g,7310; H^2O = 0g,1312.
II. » 0g,2000; CO^2 = 0g,6638; H^2O = 0g,1167.
III. » 0g,2132; CO^2 = 0g,6983; H^2O = 0g,1204.
VI. Substance, 0g,1597; CO^2 = 0g,5270; H^2O = 0g,0896.

	Trouvé pour 100.				Calculé	
	I.	II.	III.	IV.	pour $C^{32}H^{26}O$.	pour $C^{24}H^{20}O$.
C.........	90,2	90,8	89,4	90,00	90,1	88,88
H........	6,6	6,45	6,27	6,23	6,1	6,17

Les chiffres figurant en IV ont été obtenus avec un corps fondant nettement à 134°-135° et qui avait été purifié par une rectification préalable dans le vide. Ils se rapprochent de ceux qu'ont fournis les analyses I, II, III et correspondent plutôt à la formule $C^{32}H^{26}O$ (Delacre) qu'à $C^{24}H^{20}O$ qui serait celle d'une *isophorone de l'acétophénone*.

Une détermination cryoscopique, effectuée au sein du benzène, a en effet donné les nombres suivants :

Substance, 0g,7773 ; poids du benzène, 27,40 ; abaissement, 0°,35.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{31}H^{36}O$.
M.....................	413,4	426

Si l'on pousse la distillation du résidu III au delà de 260°, jusqu'à 310°, sous 13mm, la résine est plus foncée et fournit par une série de traitements à l'éther d'abord, puis à l'alcool et à la benzine, de nouveau le corps fondant à 135° à côté d'une autre substance fondant à 171°.

Celle-ci cristallise au sein de l'éther, sous la forme d'aiguilles brillantes et blanches dont la composition semble être la même que celle du produit fondant à 135°.

Analyse. — Substance, 0g,1408; CO^2 = 0g,4610; H^2O = 0g,0758.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^{26}H^{20}O$.	Calculé pour $C^{32}H^{26}O$.
C............	89,3	88,88	90,1
H............	6,0	6,17	6,1

Action de l'iodure d'isobutyle sur l'acétophénone. — La réaction a été effectuée dans les mêmes conditions qu'avec l'iodure de propyle. Elle est beaucoup plus lente, même au sein du xylène. Après plusieurs heures de chauffage, on ne constate la formation que de petites quantités d'iodure de sodium, et à la rectification du liquide préalablement débarrassé de l'amidure restant, on retrouve de l'iodure d'isobutyle avec des traces d'acétophénone. Il nous a été impossible d'isoler un produit passant à 135°-140° sous 13^{mm}, point d'ébullition que devrait avoir l'isobutylacétophénone. En continuant à chauffer, on recueille de la dypnone, puis au delà de 280°, il reste une résine jaune identique avec celle obtenue dans l'opération effectuée avec l'iodure de propyle. Cette résine traitée par les solvants usuels a fourni les mêmes produits fondant respectivement à 135° et à 171°. Tous ces corps sont probablement identiques à ceux obtenus depuis longtemps déjà par Delacre dans d'autres conditions.

Action de l'amidure de sodium pur et exempt de soude sur l'acétophénone. — Nous avons essayé de préparer les produits de condensation obtenus dans les opérations qui précèdent, en faisant agir l'amidure, dans différentes conditions, sur la cétone. Quand on opère au sein de l'éther anhydre et du benzène, on régénère presque intégralement l'acétophénone.

Si l'on substitue le xylène aux solvants employés et qu'on chauffe pendant 10 heures, on isole un peu de dypnone et surtout une résine qui distille au-dessus de 250° sous 13^{mm}, mais cette résine, dissoute dans l'alcool, n'a *fourni aucun produit cristallisé.*

Dans le cas où l'amidure employé renferme de la soude caustique, on obtient surtout de la dypnone avec de la résine.

De l'ensemble de ces essais il semble résulter que, dans

les conditions où nos expériences ont été réalisées, la formation des produits de condensation cristallisés obtenus ne doit pas être attribuée uniquement à l'amidure de sodium. Il est probable que les iodures alcooliques, ou l'iodure de sodium, interviennent comme agents catalysateurs et favorisent la condensation dans le sens observé.

Bien des doutes planent encore sur le processus des phénomènes observés, et il serait intéressant d'entreprendre une série de recherches systématiques dans le but de l'élucider.

Engagés dans d'autres recherches, nous nous bornons à consigner les observations que nous avons faites au cours de ce travail.

SUR L'ÉCROUISSAGE;

Par M. HANRIOT.

Les alliages ont été relégués pendant longtemps en marge de la Chimie : longtemps considérés comme de simples mélanges, ils apparaissaient cependant avec des propriétés tranchées, bien nettement différentes de celles de leurs composants. Leur étude n'a fait de réels progrès que le jour où l'on ne s'est plus borné à étudier leur composition chimique, mais où l'on y a joint l'étude de leur structure et de leurs propriétés physiques. Ces alliages ne sont pas, en effet, des combinaisons définies, mais des mélanges d'espèces chimiques dont les propriétés varient, non seulement avec la proportion de ces espèces, mais aussi avec la grosseur et la disposition des grains cristallins. C'est ainsi que les propriétés d'un alliage

sont modifiées par le laminage qui n'affecte aucunement sa composition. On dit alors que l'alliage est écroui.

Malgré son importance, nos connaissances sur l'écrouissage sont des plus sommaires. La définition la plus scientifique que j'en aie trouvée est la suivante : « L'écrouissage est dû à l'élévation de la limite élastique, correspondant à un effort extérieur. » D'autre part, on admet que l'écrouissage est lié à la déformation du métal, et la seule tentative que j'aie rencontrée tendant à exprimer l'écrouissage par un nombre est due à Grard, qui a proposé pour les barres soumises au laminage l'expression

$$E = \frac{S - s}{s} \cdot 100,$$

S et s étant les sections des barres avant et après laminage. Notons enfin qu'on sait, depuis les travaux de Osmond, Guillemin, Cohen que, au point de vue métallographique, on voit l'écrouissage déformer et fragmenter les cristaux constitutifs de l'alliage qui se reforment par le recuit.

Tel est, dans ses grandes lignes, l'état de nos connaissances sur l'écrouissage; aussi comprend-on que Charpy ait pu dire que l'état d'écrouissage n'est pas susceptible d'une définition précise, et cependant, ni la composition chimique, ni la structure, ni les propriétés mécaniques ne suffisent pour définir complètement un alliage; il faut connaître ces propriétés fondamentales dans un état physique toujours identique à lui-même, l'état de recuit, par exemple, et connaître en outre les modifications qu'y apporte l'écrouissage.

Le recuit est l'inverse de l'écrouissage, c'est-à-dire qu'il restitue au métal la structure et les qualités que l'écrouissage lui avait fait perdre, en sorte que je propose la définition suivante : « *Est écroui tout métal qui, par un recuit suffisant, subit une modification dans ses propriétés physiques, en dehors de toute transformation chimique.* »

L'avantage que présente cette définition sur celle que je rappelais plus haut est de faire intervenir non pas seulement la limite élastique, mais l'ensemble des propriétés physiques du métal dans la détermination de l'écrouissage; en outre, elle n'exige pas la connaissance des efforts antérieurs subis par le métal, et elle permet d'évaluer l'écrouissage sur un fragment quelconque de métal; enfin, elle range parmi les métaux écrouis ceux obtenus par électrolyse; ou même par précipitation chimique à froid, qui n'ont subi aucun effort, et sont cependant susceptibles d'être modifiés par le recuit.

Détermination de l'écrouissage. — Parmi les nombreuses propriétés physiques, quelle est celle dont les variations nous serviront à constater l'écrouissage? Étant donné que celui-ci est habituellement local, qu'il est rare de trouver une barre dont l'écrouissage soit homogène dans toute son étendue, j'ai rejeté les constantes dont la mesure exige l'emploi d'éprouvettes d'une certaine étendue, et, après de nombreux essais, j'ai adopté la dureté, dont la détermination est facile et dont les variations offrent plus de sensibilité pour les écrouissages faibles, ainsi que nous le verrons plus loin.

Brinnel a proposé, en 1900, de déterminer la dureté d'un métal en y enfonçant une bille d'acier de diamètre connu, sous une pression déterminée, puis en mesurant le diamètre de l'empreinte ainsi obtenue. La dureté est alors donnée par la relation

$$d = \frac{P}{S},$$

S étant la surface de la calotte sphérique enfoncée dans le métal, et P la pression que supporte la bille d'acier. Dans l'étude des métaux durs, où elle est principalement employée, on se sert habituellement d'une bille de 10^{mm} de diamètre, sous une pression de 3000^{kg}; le diamètre de

l'empreinte est voisin de la moitié du diamètre de la bille. Avec les métaux mous, tels que ceux que j'ai principalement étudiés, il faut employer des pressions plus faibles; il est bon également de se servir de billes plus petites, de façon à conserver sensiblement la même valeur à l'angle de pénétration de la bille dans le métal. Après bien des tâtonnements, je me suis arrêté à une pression de 30^{kg} et à une bille de 3^{mm}.

Sous ces faibles pressions, les plus légers frottements causent de suite des variations importantes de la charge; aussi ai-je renoncé aux appareils hydrauliques ou à ressort pour adopter le dispositif suivant : j'ai fait adapter, sous

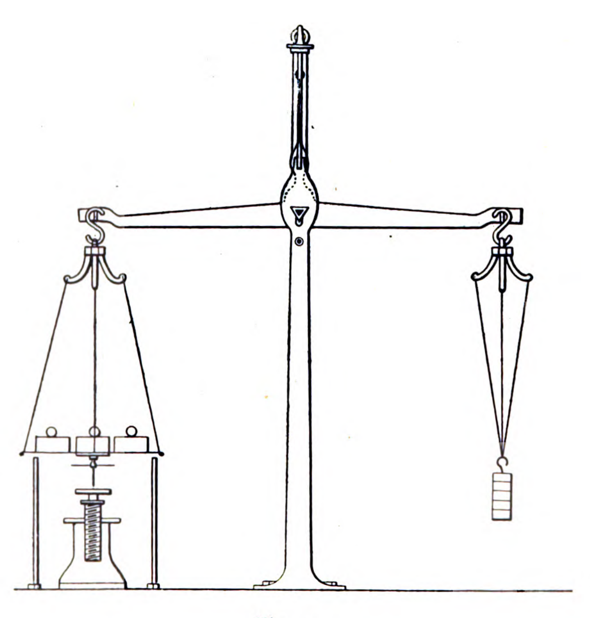


Fig. 1.

le plateau rigide d'une forte balance, une châsse pouvant recevoir une bille d'acier de 3^{mm}. Le plateau, supporté à l'état de repos par un trépied annulaire qui laisse passer

la châsse en son centre, est chargé avec un poids de 30^{kg}.

Au-dessous se trouve un support qui reçoit le métal à essayer, placé juste au-dessous de la bille; on le soulève avec un levier, en sorte qu'il supporte à lui seul le poids des 30^{kg}. Au bout de 30 secondes, on retire le métal, et l'on regarde au microscope l'empreinte parfaitement nette que la bille y a laissée; on en mesure deux diamètres perpendiculaires, soit avec une platine munie d'une vis micrométrique, soit mieux, avec un micromètre oculaire dont on a repéré à l'avance la valeur des divisions.

L'opération totale ne dure pas plus de 2 minutes; les empreintes n'ont guère plus de $1^{mm},5$ de diamètre; il est donc facile de les multiplier et d'en prendre la moyenne. Quand le métal est homogène, elles concordent à $\frac{1}{50}$ près.

Brinnel avait déjà signalé que les nombres de dureté d'un même métal, déterminés avec des pressions et des billes différentes, sont eux-mêmes différents, et le fait a été confirmé par les nombreux observateurs qui se sont occupés de la question. Dans mes expériences, la pression (30^{kg}) étant cent fois plus faible que celle employée habituellement, il importait de voir quelles différences il pouvait y avoir pour des mesures effectuées dans ces conditions. J'ai donc pris la dureté d'alliages quelconques avec les deux appareils dont je disposais, c'est-à-dire sous 1000^{kg} et sous 30^{kg}.

	Pression 1000^{kg}. Bille 10^{mm}.	Pression 30^{kg}. Bille 3^{mm}.
Bronze-aluminium 8 pour 100.	95	67
Nickel......................	80	60
Argent-cuivre 835...........	68	55

On voit que les écarts sont considérables. Quelle peut en être la cause. Meyer, qui a observé des différences analogues, quoique moins fortes, les a attribuées à l'écrouissage du métal par la bille au moment de l'enfoncement, en sorte qu'on ne mesure pas la dureté du métal en

expérience, mais la dureté de ce métal écroui par la bille. On conçoit donc que le nombre de dureté soit plus fort sous 1000^{kg} que sous 30^{kg}. J'ai pu, du reste, en donner une vérification expérimentale de la façon suivante : j'ai pris une lame de nickel, j'ai mesuré sa dureté sous les pressions de 1000^{kg} et de 30^{kg}; j'ai trouvé

	100^{kg}.	30^{kg}.
Duretés	80	61

J'ai alors dressé à la lime la lame de nickel de façon à araser exactement le fond des empreintes et j'ai repris la dureté avec la petite bille sur l'emplacement des deux empreintes; j'ai obtenu 117 et 67 comme chiffres de dureté. Le métal s'était donc beaucoup plus écroui sous la pression de 1000^{kg} que sous celle de 30^{kg}.

Un autre fait semblait appuyer l'hypothèse de Meyer : le plomb, qui ne s'écrouit pas, donne le même nombre de dureté, quelles que soient les conditions dans lesquelles on se place :

Diamètre de la bille.	Pression.	Diamètre de l'empreinte.	Dureté.
mm 18	200	8,2	3,9
18	300	9,3	4,2
18	400	10,5	4,5
18	500	11,3	4,5
18	600	12,2	4,5
18	700	13,6	4,0
18	800	14,1	4,1
5	30	2,85	4,0
3	20	2,2	4,4
3	10	1,61	4,4

J'ai alors songé à déterminer la dureté d'un métal quelconque complètement recuit en me plaçant dans des conditions où l'écrouissage par la bille n'intervienne pas, espérant dans ces conditions obtenir un résultat identique

pour toutes les pressions, comme je l'avais eu pour le plomb.

Pour cela, après avoir produit et mesuré une première empreinte, je recuisais le métal pour faire disparaître l'écrouissage produit, puis j'enfonçais à nouveau la bille dans la même empreinte. Celle-ci s'agrandissait et le métal s'écrouissait encore, mais moins que la première fois. Je répétais cette manœuvre jusqu'à ce que les diamètres de l'empreinte ne varient plus. Voici le résultat de deux expériences faites sur le bronze d'aluminium, sous les pressions de 1000^{kg} et de 30^{kg} :

D = dureté sous 1000^{kg}.	d = dureté sous 30^{kg}.	$\frac{D}{d}$.
94	61	1,54
70	46	1,53
62	43	1,46
56	39	1,42
54	37	1,42
50	35	1,41
48	33	1,43
46	31	1,46
44	30	1,45
42	28	1,47
41	28	1,45
40	26	1,50
39	26	1,49
38	25	1,50
37	24	1,50
36	24	1,48
36	24	1,49
35	24	1,47

On voit donc qu'on obtient avec chaque bille des duretés décroissantes, mais que le rapport de ces nombres, au lieu de tendre vers l'unité, comme je le supposais, reste constant pour un même métal.

L'alliage cuivre-argent à 835 m'a fourni des résultats analogues.

D.	d.	$\frac{D}{d}$.
68,2	54,1	1,28
51,0	45,1	1,13
49,2	41,8	1,17
48,1	40,2	1,19
43,9	35,9	1,22
43,2	34,6	1,21
40,7	32,8	1,20
40,3		

Le rapport $\frac{D}{d}$ dépend de la nature du métal employé; il est :

1,45 pour le bronze d'aluminium ;
1,33 pour le nickel ;
1,18 pour l'argent monétaire à 835 ;
1,02 pour l'or à 999 ;
1 pour le plomb.

La connaissance de ce rapport permet donc de calculer les duretés qu'on obtiendrait sous 1000^{kg} en partant de nombres de duretés déterminés sous 30^{kg}.

Une autre conséquence de cette expérience est que les nombres de Brinnel pour les métaux recuits sont certainement trop forts; ainsi, la dureté du bronze d'aluminium étudié plus haut est inférieure à 24, tandis que l'expérience directe donne 94. L'épreuve à la bille fournit donc un résultat complexe où entrent : la dureté du métal, sa facilité d'écrouissage, son élasticité, etc.

Les résultats qui précèdent sont donc insuffisants pour expliquer les différences de dureté obtenues sous des pressions différentes. Peut-être en trouverait-on l'explication dans l'élasticité du métal. Il faut, en effet, remarquer que, ce qui devrait entrer dans le calcul de la dureté, c'est la surface de la calotte sphérique enfoncée dans le métal au moment de la pression. En réalité, l'empreinte qu'on mesure est trop faible; quand la pression cesse, le métal

revient élastiquement sur lui-même, et l'empreinte réelle diminue. Il est à remarquer que ce sont les métaux à faible élasticité qui donnent les écarts les plus faibles sous des pressions différentes.

On conçoit alors comment l'appareil de Martens, qui détermine la pression nécessaire pour enfoncer la bille sous un angle connu dans le métal, peut donner des résultats identiques quand on fait varier les dimensions de la bille.

Ecrouissage. — J'avais donc échoué dans ma tentative de détermination d'un nombre de dureté pour le métal recuit, indépendant des conditions dans lesquelles on le mesure, mais j'avais reconnu que les nombres donnés pour un même métal par deux appareils différents sont entre eux dans un rapport constant.

Cela permet, sinon de mesurer, au moins d'exprimer par un nombre l'état d'écrouissage d'un métal. Je propose de l'exprimer par *le rapport des duretés du métal considéré et du même métal complètement recuit.*

D'après ce qui précède, ce nombre doit être indépendant des conditions dans lesquelles on a mesuré les duretés. Voici, en effet, quelques exemples pris sur des métaux ayant des écrouissages quelconques :

	Duretés		Écrouissages	
	30kg.	1000kg.	30kg.	1000kg.
Aluminium recuit.........	14	20,6		
» écroui.........	26,5	39,1	1,87	1,99
» »	30	44,9	2,17	2,17
» »	21	30,3	1,48	1,46
Argent recuit.............	19,4	32,7		
» écroui.............	45,8	75,2	2,35	2,30
» »	49,4	89,7	2,54	2,74
Bronze-aluminium recuit...	53,2	77,1		
» écroui...	67,4	90,9	1,25	1,17
Bronze-cuivre recuit.......	31,6	36,8		
» écroui.......	35,7	45	1,15	1,22

Ces nombres sont suffisants; il importe, en effet, de remarquer que, dans la pratique, les déterminations d'écrouissage se feront sous des pressions voisines, tandis que, dans ces expériences, les pressions variaient comme 30 à 1000.

J'ai cherché ensuite comment variaient les autres propriétés mécaniques des métaux quand l'écrouissage augmentait. A cet effet, j'ai taillé dans un lingot d'argent fin une série de barres qui ont été soigneusement recuites, puis laminées avec un nombre de passes différent pour chacune, de façon à leur communiquer des écrouissages croissants; elles ont été ramenées à la lime à avoir la même section, puis on a mesuré leur dureté, leur charge de rupture et leur allongement. Voici le résultat de l'expérience :

	Dureté.	Écrouissage.	Charge de rupture en kilog. par mm².	Allongement pour 100.
Métal recuit..	25	1	8,5	31
» écroui..	28	1,12	8,8	30
» » ..	38	1,58	9,5	27
» » ..	45	1,80	14,4	12
» » ..	51	2,04	15	4
» » ..	66	2,44	22	6

On voit que, des trois constantes étudiées, la dureté est la seule qui accuse les écrouissages faibles; elle varie d'une façon progressive avec le laminage, tandis que la charge de rupture et l'allongement subissent une variation brusque quand l'écrouissage atteint une valeur déterminée. Cette remarque justifie le choix de la dureté pour caractériser l'écrouissage.

Écrouissage par compression. — On s'accorde habituellement à lier la notion de l'écrouissage d'un métal à la déformation qu'il a subie. Cependant, la frappe des médailles fournit un métal qui s'écrouit beaucoup après

chaque coup de balancier, bien que la déformation soit insignifiante. J'ai donc entrepris de comprimer un métal recuit sans le déformer. J'ai fait préparer des compresseurs formés d'un cylindre d'acier foré d'un trou parfaitement cylindrique; on y ajustait aussi exactement que possible deux rondelles d'acier de 1^{cm} à 2^{cm} d'épaisseur; l'une servait à obturer exactement le fond du compresseur, l'autre servait de piston; entre les deux on mettait la matière à comprimer. Dans une première série d'expériences, le compresseur avait 50^{mm} de diamètre; la matière à comprimer était un cylindre d'argent exactement ajusté, ayant 15^{mm} de hauteur et pesant $98^{g},7$: ce cylindre avait été recuit après son ajustage. Le piston a reçu dix coups d'un balancier très puissant. L'appareil étant défait, on voit que la dureté a augmenté; elle était 23,5 avant compression, elle est devenue 39,5 après; l'écrouissage était donc 1,68.

Pour savoir s'il avait pénétré toute la masse ou s'il était limité à la surface qui avait reçu le choc, j'ai scié le cylindre d'argent, en divers sens, enlevé avec l'acide nitrique la surface que la scie aurait pu écrouir, et mesuré à nouveau la dureté : j'ai trouvé :

Surface........................	39,5
Centre.........................	38,7
Sur la coupe faite suivant l'axe...	38,6 — 38,8 — 39,9

Ainsi donc, l'écrouissage a pénétré toute la masse presque uniformément; toutefois, les empreintes faites sur la coupe contenant l'axe sont légèrement ovalisées, ce qui révèle une dissymétrie minime dans la répartition de l'écrouissage.

Un cylindre de zinc, traité de la même façon, a donné des résultats analogues; toutefois, les duretés prises en divers points ne sont pas identiques; mais les empreintes sont irrégulières et il est difficile d'en tirer une conclusion.

Il fallait voir enfin, pour avoir le droit de conclure à écrouissage, si les autres propriétés mécaniques du métal avaient été modifiées. J'ai donc fait tailler dans le cylindre d'argent de petites barrettes qui ont été soumises à des essais de traction, les unes directement, les autres après recuit. Voici les résultats :

	Dureté.	Charge de rupture.	Allongement.
Argent recuit......	23,5	8,8	18,3
» comprimé..	39,5	10,6	10

Il s'agit donc bien d'un véritable écrouissage qui atteint à la fois les diverses propriétés du métal.

Il y avait toutefois un défaut dans l'expérience précédente; le métal avait subi une déformation minime; pendant la compression un peu de métal avait fusé entre le piston et le cylindre. J'ai détaché ces bavures; elles pesaient $0^{g},649$; le cylindre entier pesant $98^{g},5$ la déformation était environ 6,5 pour 1000.

J'ai donc recommencé l'expérience en mettant le métal à comprimer sous forme de petits cubes, puis remplissant le compresseur avec un liquide qui répartit également la pression dans toutes les directions; enfin, la pression, au lieu d'avoir lieu par choc, était effectuée graduellement au moyen d'une presse hydraulique. L'expérience était donc plus précise, par contre, il fallait renoncer à employer de grands échantillons, en sorte que j'ai dû me borner à effectuer des mesures de dureté. La pression que j'employais variait entre 10 et 12 tonnes par centimètre carré; ce sont les plus fortes que j'aie pu réaliser; au-dessus, les appareils éclatent ou les pistons s'écrasent et ne pénètrent plus. En tous cas, après chaque expérience, il faut refaire de nouveaux pistons et rectifier le cylindre du compresseur qui s'est ovalisé. J'ai éprouvé de grandes difficultés à réaliser des joints étanches aux liquides sous d'aussi fortes pressions; je donne ici le procédé qui m'a réussi.

Au fond du compresseur, je plaçais une rondelle d'acier, puis, au-dessus, une rondelle de plomb ou d'étain que je matais avec un poinçon et un marteau; puis, sur une rondelle de papier, on mettait les cubes de métal à comprimer. On versait de la vaseline fondue jusqu'à 3^{cm} ou 4^{cm} du bord du compresseur; au-dessus, une rondelle d'acier de 1^{cm} d'épaisseur, une rondelle de plomb qu'on mate avec un marteau, puis une nouvelle rondelle d'acier qu'on martelle pour écraser le plomb; enfin on met une tige un peu plus étroite que le cylindre et l'on comprime le tout à la presse.

Une première série a porté sur trois cubes de métaux noyés dans de la vaseline; voici les duretés avant et après compression :

	Avant compression.	Après compression.	Écrouissage.
Argent..........	19,4	36	1,8
Cuivre..	27	46,1	1,70
Aluminium.......	14,6	19	1,30

Une deuxième série a porté sur les métaux suivants :

	Avant compression.	Après compression.	Écrouissage.
Argent...........	20,3	32,2	1,58
Fer..............	57,7	62,3	1,10
Laiton...........	24	36,5	1,52
Zinc.............	33,1	43	1,33

Les cubes de métal n'étaient pas déformés d'une façon sensible; il y a donc lieu d'admettre que la compression suffit pour écrouir les métaux, en dehors de toute déformation.

Cette expérience nous montre, en outre, que sous une même pression, les métaux s'écrouissent très différemment. Parmi ceux que j'ai essayés, c'est l'argent qui s'écrouit le plus facilement; j'étais déjà arrivé à une conclusion analogue par des essais au laminoir.



Fig. 3.

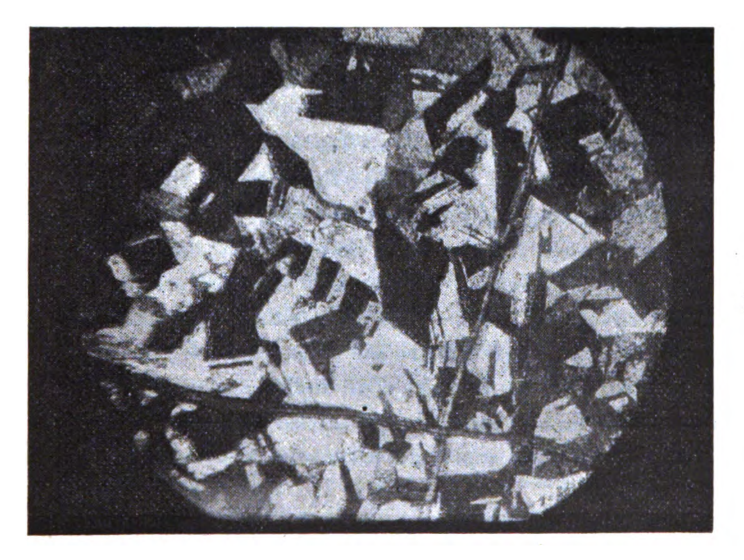


Fig. 2.

Que devient la structure intime du métal pendant la compression? Au point de vue métallographique, on admet que l'écrouissage est caractérisé par la fragmentation ou la déformation des cristaux, qui se reconstituent pendant le recuit. J'ai recommencé une expérience de compression sur des cubes de laiton polis et attaqués par l'eau oxygénée en présence d'ammoniaque; la dureté passa par compression de 30,3 à 50,5.

Des lignes de repère permettaient de photographier toujours le même point de la plaque.

Les deux figures ci-dessus montrent que les cristaux n'ont pas été modifiés par la compression.

Ainsi donc : *l'écrouissage peut avoir lieu sans modification de la forme extérieure ou de la structure intime du métal*; *il est produit par la compression subie par le métal.*

Les changements de structure métallographique d'un métal écroui par laminage, martelage ou étirage sont, au contraire, en rapport avec la déformation de ce métal. Il y a donc lieu, dans la plupart des actions mécaniques, de distinguer les effets de la déformation et ceux de la compression, qui s'accompagnent habituellement, mais ne sont pas fatalement liés les uns aux autres.

Ecrouissage par traction. — La traction d'un métal l'écrouit; on admet même que l'étirage en fils fournit le métal à son maximum d'écrouissage, en même temps qu'il représente le maximum de déformation; mais l'action de la filière est double : compression intense lors du passage à travers la filière, puis allongement par traction. Pour séparer l'une de l'autre ces deux actions, j'ai étudié les variations d'écrouissage d'un métal soumis à la traction. Pour le métal recuit, il n'y a aucun doute; il s'écrouit; restait à voir ce qui se passe si le métal soumis à la traction est déjà écroui.

J'ai donc découpé dans un même lingot d'argent un cer-

tain nombre de barres, je les ai recuites avec soin, puis je les ai laminées sous des épaisseurs différentes pour chacune d'elles, de façon à leur communiquer des écrouissages différents; ceux-ci ont été mesurés à la bille, et l'on a choisi les lames dont l'écrouissage formait une série croissante; dans chacune on a alors façonné à la lime des éprouvettes de même section ($10^{mm^2},2$); on en a mesuré la dureté, et on les a soumises à la traction :

	Duretés initiales.	Charges de rupture.	Allongements pour 100 (¹).	Duretés après étirage.	Augmentation de dureté.
1...	25	8,5	31	40	15
2...	28	8,8	30	36	8
3...	29	9,5	27	39	10
4...	38	10,5	12	38	0
5...	51	15	4	49	— 2
6...	65	22	6	62	— 3
7...	68	30	4	57	—11

Une fois les barres rompues, on les polit s'il est nécessaire, et l'on mesure à nouveau leur dureté. Les variations de celles-ci représentent l'écrouissage dû à la traction.

Le Tableau ci-dessus est fort instructif; il nous montre :

1° Que des métaux faiblement écrouis, entre lesquels la dureté révèle cependant des différences notables, ont sensiblement la même charge de rupture et le même allongement. Ceux-ci varient, au contraire, brusquement à partir d'un certain écrouissage.

2° Que l'étirage écrouit fortement le métal recuit; cette augmentation est d'autant plus faible que le métal avait déjà au début de l'expérience un écrouissage plus fort; à partir d'une certaine valeur (n° 4 du Tableau précédent),

(¹) Une erreur de transcription m'a fait, dans la Note parue aux *Comptes rendus*, t. CLV, p. 972, donner les allongements bruts au lieu des chiffres pour 100; ils doivent être rectifiés comme il est dit ci-dessus.

l'étirage n'augmente plus la dureté; il la diminue; il adoucit le métal fortement écroui : il produit une sorte de recuit.

3° Comme conséquence du paragraphe 2°, les métaux étirés ont des chiffres de dureté voisins, quel qu'ait été leur état primitif.

4° Un autre fait mérite de fixer notre attention : les lames à fort écrouissage restent polies après étirage; au contraire, les lames peu écrouies sont gauffrées, présentant des stries qui ont déjà été signalées dans les métaux étirés par Ewing et Rosenhain; dans l'exemple que nous avons relaté plus haut, c'est à la quatrième lame que ce changement se produit.

Le laiton et l'aluminium m'ont fourni dans les mêmes conditions des résultats analogues :

Aluminium.

	Duretés initiales.	Charges de rupture.	Allongements (1).	Duretés après étirage.	Variation de dureté.
1...	17	5,5	15	26	9
2...	22	5,5	15	27	5
3...	23	5,9	5	25	2
4...	25	7,6	4	26	—1
5...	30	10,7	3	29	+1
6...	33	10,0	4	28	—5
7...	35	15,5	5	31	—4

Laiton.

	Duretés initiales.	Charges de rupture.	Allongements (1).	Duretés après étirage.	Augmentation de dureté.
1...	38	23,5	31	101	63
2...	58	28,3	25	104	46
3...	64	25	18	98	34
4...	81	28,1	6	98	17
5...	98	33,4	4	98	0
6...	136	49	2	111	—25

(1) Voir la note page précédente.

La similitude des chiffres de dureté du métal après étirage semble donc montrer que la traction est capable de produire dans le métal un écrouissage déterminé qui tend à se substituer à celui qui existait antérieurement, l'augmentant s'il était inférieur, le diminuant s'il était supérieur; en effet, le métal soumis à la traction reçoit deux modifications inverses : l'allongement qui écarte les molécules, et la compression de chaque couche provoquée par le glissement de la couche située au-dessus, qui tend, au contraire, à les rapprocher; on conçoit donc que la traction puisse provoquer de l'augmentation ou de la diminution de dureté suivant que l'une des deux actions l'emporte sur l'autre.

Si les métaux faiblement écrouis ont sensiblement la même charge de rupture et le même allongement que les métaux recuits, c'est que tous ces métaux, par l'étirage, arrivent tous au même degré d'écrouissage, et que ce qu'on mesure, ce sont les constantes qui correspondent à ce même degré d'écrouissage.

Il restait enfin à voir si l'écrouissage à la traction se produit pendant la période d'allongement élastique, ou seulement lors de la déformation.

J'ai recuit une barre de bronze d'aluminium à 9 pour 100 et mesuré sa dureté; j'y ai tracé deux transversales servant de points de repère, puis je l'ai tirée à charges croissantes, en mesurant chaque fois l'allongement permanent et la dureté :

	Pression par mm².	Allongement pour 100.	Dureté.
1.........	0	0	60,5
2.........	2,5	0	60,5
3.........	7,5	0,1	60,5
4.........	12,5	0,22	60,5
5.........	17,5	0,49	60
6.........	22,5	0,7	61
7.........	27,5	1,6	60
8.........	32,5	3,4	63,5
9.........	37,5	5,4	73
10.........	42,5	8,5	76,5
11.........	47,5	13,3	82

On voit que la dureté ne se modifie qu'à la 8e ou à la 9e barre, en même temps que l'allongement permanent.

Le laiton, l'aluminium, traités de même, ont fourni des résultats analogues. Ainsi donc l'écrouissage par traction ne commence qu'après que le métal a subi une déformation permanente.

Ecrouissage par la lime. — Le travail à la lime passe pour ne pas écrouir les métaux; en réalité, il les écrouit fortement; seulement son action est superficielle, en sorte que les propriétés mécaniques sont à peine atteintes, mais l'examen microscopique montre que la lime et le papier de verre déterminent un écrouissage considérable. Comme les éprouvettes dont je me servais étaient travaillées à la lime, la question était importante pour moi, et je l'ai soumise à l'expérimentation.

La bille de Brinnel, sous 1000^{kg}, ne révèle pas de différence sensible sur un morceau de métal avant et après l'action de la lime; il n'en est plus de même sous la pression de 30^{kg}; l'empreinte, moins profonde, intéresse surtout la couche écrouie.

J'ai pris un morceau d'argent recuit, ayant une dureté 23,5; j'en ai enlevé 1^{mm} à la lime douce, et j'ai repris la

dureté; elle était 27,1. Pour voir si l'écrouissage s'étendait en profondeur, j'ai attaqué la lame précédente par l'acide nitrique, de façon à dissoudre environ 1^{mm}; la dureté est redevenue 23,4. Ainsi donc, l'écrouissage par la lime est réel, mais très superficiel; dans les expériences délicates, on peut le faire disparaître par une attaque à l'acide.

RECHERCHES SUR L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE ET QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS;

Par M. P.-L. VIGUIER.

INTRODUCTION.

Les aldéhydes acétyléniques connues en 1908, époque à laquelle furent entreprises les recherches qui font l'objet de ce travail, étaient :

L'aldéhyde propargylique ou propiolique

$$CH \equiv C - CHO ;$$

L'aldéhyde amylpropiolique

$$C^5H^{11} - C \equiv C - CHO ;$$

L'aldéhyde hexylpropiolique

$$C^6H^{13} - C \equiv C - CHO ;$$

L'aldéhyde phénylpropiolique

$$C^6H^5 - C \equiv C - CHO.$$

Elles ont été obtenues par les deux méthodes suivantes, très différentes l'une de l'autre :

I. Dans la première méthode, on part de l'aldéhyde éthylénique correspondante : il suffit, en principe, de fixer

deux atomes d'halogène sur cette aldéhyde et d'enlever ensuite deux molécules d'hydracide, par l'action de la potasse par exemple. Dans la pratique, l'altérabilité de la fonction aldéhydique ne permet pas de réaliser directement cette dernière opération ; il est nécessaire de *bloquer* la fonction aldéhydique. Le produit intermédiaire doit d'ailleurs à la fois résister à l'action de la potasse, et permettre le retour à l'aldéhyde : les acétals remplissent cette double condition. On arrive ainsi à la méthode de Claisen [1] :

1° On fixe deux atomes de brome sur l'aldéhyde éthylénique :

$$R - CH = CH - CHO + Br^2 = R - CHBr - CHBr - CHO;$$

2° On transforme en acétal l'aldéhyde bibromée saturée obtenue par l'action de l'alcool absolu et d'un éther orthoformique, ou du chlorhydrate d'éther formo-imidé correspondant :

$$R - CHBr - CHBr - CHO + CH(OC^2H^5)^3$$
$$= R - CHBr - CHBr - CH(OC^2H^5)^2 + HCO^2C^2H^5$$
$$R - CHBr - CHBr - CHO + HC(NH)(OC^2H^5), HCl + 2C^2H^5OH$$
$$= R - CHBr - CHBr - CH(OC^2H^5)^2 + HCO^2C^2H^5 + NH^4Cl;$$

3° On traite par la potasse alcoolique l'acétal dibromé obtenu, ce qui donne successivement un acétal éthylénique bromé en α, puis l'acétal acétylénique :

$$R - CHBr - CHBr - CH(OC^2H^5)^2 + KOH$$
$$= R - CH = CBr - CH(OC^2H^5)^2 + KBr + H^2O$$
$$R - CH = CBr - CH(OC^2H^5)^2 + KOH$$
$$= R - C \equiv C - CH(OC^2H^5)^2 + KBr + H^2O;$$

4° On hydrolyse par l'acide sulfurique dilué l'acétal acétylénique, ce qui libère l'aldéhyde :

$$R - C \equiv C - CH(OC^2H^5)^2 + H^2O$$
$$= R - C \equiv C - CHO + 2C^2H^5OH.$$

(1) Claisen, *Ber.*, t. XXXI, 1898, p. 1021 et t. XXXVI, 1903, p. 3664.

Par cette méthode, Claisen et ses élèves ont préparé les aldéhydes propargylique et phénylpropargylique, à partir de l'acroléine et de l'aldéhyde cinnamique. Dans le second cas, d'ailleurs, on a pu simplifier un peu la méthode en passant directement de l'aldéhyde cinnamique à l'aldéhyde bromocinnamique qu'on transforme ensuite en acétal.

II. La seconde méthode est plus synthétique. Elle utilise le fait que les dérivés métalliques des carbures acétyléniques vrais $R - C \equiv CH$ peuvent réagir sur les éthers formiques ou orthoformiques pour donner précisément les aldéhydes $R - C \equiv C - CHO$ ou leurs acétals, tantôt directement, et tantôt par l'intermédiaire d'un dérivé métallique complexe [1].

Ainsi, Moureu et Delange [2] firent d'abord réagir les carbures sodés sur le formiate d'éthyle :

$$R - C \equiv CNa + HCO^2C^2H^5 = R - C \equiv C - CH \begin{cases} OC^2H^5 \\ ONa. \end{cases}$$

L'eau, ou mieux l'acide acétique, décomposant ensuite cette combinaison complexe, libérait l'aldéhyde :

$$R - C \equiv C - CH \begin{cases} OC^2H^5 \\ ONa \end{cases} + H^2O$$
$$= R - C \equiv C - CHO + NaOH + C^2H^5OH.$$

Ils obtinrent ainsi les aldéhydes amyl-, hexyl-, et phénylpropioliques à partir de l'œnanthylidène, du caprylidène et du phénylacétylène.

---

(1) Cette méthode est moins générale que celle de Claisen, puisqu'elle ne peut donner que les aldéhydes du type $R - C \equiv C - CHO$, tandis que la précédente ne suppose rien sur la position relative des deux fonctions.

(2) MOUREU et DELANGE, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXV, 1901, p. 708 et 738; t. XXVII, 1902, p. 374 et t. XXXI, 1904, p. 1327.

Ultérieurement [1], les mêmes chimistes, utilisant d'une part la découverte des dérivés organomagnésiens acétyléniques de Iotsitsch et, d'autre part, la méthode générale de synthèse des acétals donnée simultanément par Bodroux [2] et Tschitschibabin [3], obtinrent les acétals des aldéhydes précédentes par l'action du dérivé magnésien du carbure correspondant sur l'orthoformiate d'éthyle :

$$R - C \equiv C - MgBr + H - C(OC^2H^5)^3$$
$$= R - C \equiv C - CH(OC^2H^5)^2 + MgBr(OC^2H^5).$$

Enfin, Iotsitsch [4] lui-même obtint l'aldéhyde phénylpropiolique dans l'action du dérivé magnésien du phénylacétylène sur le formiate d'éthyle à $-15°$, d'après les réactions suivantes :

$$C^6H^5 - C \equiv C - MgBr + HCOOC^2H^5$$
$$= C^6H^5 - C \equiv C - CH\begin{cases}OC^2H^5\\ OMgBr.\end{cases}$$
$$C^6H^5 - C \equiv C - CH\begin{cases}OC^2H^5\\ OMgBr\end{cases} + H^2O$$
$$= C^6H^5 - C \equiv C - CHO + C^2H^5OH$$
$$+ \tfrac{1}{2}(MgBr^2 + MgO + H^2O).$$

Les quatre aldéhydes ainsi préparées appartiennent toutes au type $R - C \equiv C - CHO$ dans lequel la liaison acétylénique est en $\alpha\beta$ par rapport à la fonction aldéhydique. L'étude plus ou moins détaillée qui en a été faite a montré, en effet, une grande similitude dans leurs propriétés; les plus intéressantes parmi ces propriétés étant d'ailleurs celles qui résultent de la position relative des deux fonctions. Pourtant, parmi ces propriétés, plusieurs n'ont pas été vérifiées sur les quatre termes, et l'action de

---

(1) Moureu et Delange, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXI, 1904, p. 548 et 1332.

(2) Bodroux, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 93 et 700.

(3) Tschitschibabin, *Ber.*, t. XXXVII, 1904, p. 186.

(4) Iotsitsch, *Soc. Phys. Chim. Russe*, t. XXXV, 1903, p. 1269 ou *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXIV, 1905, p. 182.

certains réactifs a donné des résultats d'une généralité incertaine. D'autre part, les deux termes qui semblent avoir été le mieux étudiés : l'aldéhyde propargylique et l'aldéhyde phénylpropargylique, présentent chacun une particularité spéciale. La première est l'aldéhyde acétylénique la plus simple : elle seule possède la fonction acétylénique vraie parmi les aldéhydes $R-C\equiv C-CHO$; il est donc possible que l'ensemble de ses propriétés participe de cette particularité. Quant à l'aldéhyde phénylpropargylique, elle se distingue par son groupe phényle des autres termes de la série grasse : en particulier ses dérivés sont plus stables.

Ces diverses remarques m'ont conduit à préparer et à étudier l'aldéhyde tétrolique $CH^3-C\equiv C-CHO$, qui réalise véritablement le type général $R-C\equiv C-CHO$ sous sa forme la plus simple. Je me suis efforcé d'étudier sur ce corps les réactions déjà observées sur les aldéhydes acétyléniques connues auparavant, afin de préciser le plus possible les conditions dans lesquelles il faut se placer pour les obtenir; et, d'autre part, j'ai pu en indiquer un certain nombre de nouvelles.

On peut s'étonner que cette étude n'ait pas été entreprise par les auteurs précédents, car la préparation de l'allylène n'est pas beaucoup plus pénible que celle des autres carbures employés par Moureu et Delange, et d'autre part Iotsitsch a étudié l'allylène à diverses reprises. Cependant il est certain que la méthode de déshydratation catalytique des alcools indiquée en 1907-1908 par Senderens [1] a donné une préparation du propylène, et par suite de l'allylène, plus facile que les procédés connus en 1904. Quant à la méthode de Claisen, elle suppose la préparation préalable de quantités notables d'aldéhyde

---

(1) SENDERENS, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 1109 et t. CXLVI, 1908, p. 125.

crotonique : la préparation de ce corps est restée longtemps pénible. C'est la principale raison qui avait pu arrêter dans cette voie, ainsi peut-être qu'un essai infructueux tenté dès 1897 par Lévy ([1]), élève de Claisen. Mais, en 1908, Delépine ([2]) ayant donné un procédé de préparation commode de l'aldéhyde crotonique, il devenait possible d'entreprendre l'application pratique de la méthode. A mon insu, la même constatation fut faite vers la même époque par Claisen, qui entreprit des recherches dans cette direction, si bien que quelques résultats identiques concernant l'aldéhyde tétrolique furent publiés en 1911, par lui et par moi ([3]), à une quinzaine de jours d'intervalle.

Ce travail est divisé en six Chapitres :

I. Préparations de l'acétal tétrolique;

II. Étude de l'aldéhyde α-bromocrotonique;

III. Étude de l'aldéhyde tétrolique;

IV. Fixation d'alcool sur l'acétal tétrolique. Étude de l'acétal β-éthoxycrotonique;

V. Action de la potasse sèche sur l'acétal tétrolique;

VI. Essais de préparations directes de l'aldéhyde tétrolique.

Ces Chapitres contiendront, quand il y aura lieu, un exposé des résultats antérieurement acquis, et leur comparaison avec les propriétés constatées dans le cas actuel.

La plupart des résultats contenus dans ce travail ont déjà été publiés aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* ([4]).

([1]) LÉVY, *Inaugural Dissertation*, Munich, 1897.

([2]) DELÉPINE, *Comptes rendus*, t. CXLVII, 1908, p. 1316.

([3]) CLAISEN, *Ber.*, t. XLIV, 1911, p. 1161. — VIGUIER, *Comptes rendus*, t. CLII, 1911, p. 1490.

([4]) P.-L. VIGUIER, *Comptes rendus*, t. CXLIX, 1909, p. 404; t. CL, 1910, p. 1431; t. CLII, 1911, p. 1490; t. CLIII, 1911, p. 955; t. CLIII, 1911, p. 1233; t. CLIV, 1912, p. 217.

CHAPITRE I.

Préparations de l'acétal tétrolique.

J'ai préparé l'acétal tétrolique par les deux méthodes générales indiquées dans l'Introduction : d'une part à partir de l'aldéhyde crotonique, et d'autre part à partir de l'allylène. Ce Chapitre contient les détails expérimentaux relatifs à ces deux procédés et leur comparaison.

I. — Préparation à partir de l'aldéhyde crotonique.

L'application de la méthode de Claisen comporte, outre la préparation de l'aldéhyde crotonique, les opérations suivantes :

Fixation de brome sur l'aldéhyde crotonique : préparation de l'aldéhyde bibromobutyrique.

Transformation de l'aldéhyde bibromobutyrique en acétal correspondant.

Enlèvement successif de deux molécules d'acide bromhydrique à l'acétal bibromobutyrique : préparations successives des acétals bromocrotonique et tétrolique.

Ces diverses opérations seront décrites successivement.

PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE CROTONIQUE.

Le procédé employé diffère peu de celui donné par Delépine [1]. Après d'assez nombreux essais, je me suis arrêté au mode opératoire suivant :

Dans 400^{cm^3} d'acide sulfurique concentré ordinaire placés dans un ballon de $1^l,5$ refroidi à -10° dans un mélange de glace et de sel on verse assez rapidement (en 1 à 2 minutes) 150^{cm^3} de paraldéhyde, en agitant conti-

(1) Delépine, *Comptes rendus*, t. CXLVII, 1908, p. 1316.

nuellement. On continue ensuite à agiter ; la température du mélange s'élève peu à peu, celui-ci se colore en même temps en jaune plus ou moins foncé. Si la réfrigération et l'agitation sont suffisantes, la température, au bout d'une dizaine de minutes, atteint un maximum qui ne doit pas dépasser + 10°. A ce moment, le mélange a pris une couleur orangée et une consistance un peu visqueuse ; l'odeur d'aldéhyde a disparu et est remplacée par une odeur particulière, non piquante. On verse immédiatement ce liquide dans $2^{l},5$ environ d'eau ordinaire ; l'odeur de l'aldéhyde crotonique se manifeste aussitôt. Enfin, on entraîne à la vapeur d'eau cette solution aqueuse et l'on recueille 300^{cm^3} environ de liquide.

Le liquide distillé se sépare en deux couches. La couche supérieure, jaune, est séparée, et les couches inférieures provenant de plusieurs opérations semblables sont réunies, et distillées à nouveau ; on recueille ainsi une nouvelle quantité de liquide surnageant l'eau, tandis que la couche aqueuse inférieure est de nouveau réintroduite dans l'appareil distillatoire jusqu'à ce qu'il ne passe plus à la distillation de gouttes huileuses.

Les liquides ainsi séparés de l'eau dans ces diverses distillations sont réunis et séchés à plusieurs reprises sur le chlorure de calcium, la première addition de ce sel provoquant la séparation d'une quantité d'eau considérable. Enfin, l'aldéhyde brute est fractionnée sous la pression ordinaire, ce qui donne :

1° Au-dessous de 100° un mélange contenant de l'aldéhyde ordinaire et de l'aldéhyde crotonique ;

2° De 100° à 105°, de l'aldéhyde crotonique à peu près pure ;

3° Un résidu ne bouillant que bien plus haut, formé surtout du dimère $C^8 H^{12} O^2$ étudié par Delépine.

Le rendement, assez variable, est en moyenne de 35

pour 100 du rendement théorique (50 pour 100 dans quelques opérations). C'est de la conduite du début de la préparation que dépend surtout ce rendement. Si le mélange de paraldéhyde et d'acide sulfurique est insuffisamment refroidi, insuffisamment agité, ou abandonné quelque temps à lui-même avant d'être versé dans l'eau, le rendement baisse par suite de la formation d'une quantité plus considérable de dimère et de produits résineux. Si, au contraire, la réfrigération est trop forte ou l'opération trop rapide, une quantité plus grande d'aldéhyde éthylique échappe à la condensation; on la retrouve à la distillation.

L'aldéhyde crotonique obtenue bout à 102°,5-103°,5 sous la pression ordinaire. Refroidie dans un mélange de neige carbonique et d'acétone, elle cristallise en aiguilles fondant à —69° (point auquel se fixe un thermomètre plongé dans la masse cristalline pendant la fusion).

ALDÉHYDE BIBROMOBUTYRIQUE.

$CH^3 — CH Br — CH Br — CHO$ (dibromo-2.3-butanal).

La fixation de 2^{at} de brome sur l'aldéhyde crotonique, déjà étudiée par Newbury [1], se fait facilement : les deux corps, bien desséchés, sont dilués dans deux à trois fois leur poids de chloroforme [2] et la solution de brome est versée goutte à goutte dans celle d'aldéhyde bien refroidie par un mélange de glace et de sel. La décoloration du brome est instantanée; elle s'arrête nettement quand on a introduit 2^{at} de brome pour 1^{mol} d'aldéhyde, et il n'apparaît pas sensiblement d'acide bromhydrique. Le chloroforme est ensuite chassé sous pression réduite,

(1) NEWBURY, *Am. Chem. J.*, t. V, 1883, p. 112.

(2) Le mélange de l'aldéhyde crotonique avec le chloroforme se fait avec un échauffement très notable.

à la température ordinaire : il reste alors un liquide jaune pâle, d'odeur faible et non piquante, mais dont des traces sur les muqueuses produisent une irritation très vive et très persistante. Comme l'indique déjà Newbury, il m'a été impossible de distiller ce liquide; sous pression réduite (18^{mm}) la distillation commence vers 70°, mais bientôt le liquide brunit, dégage de l'acide bromhydrique et finalement se décompose complètement [1].

Je me suis donc contenté d'utiliser pour la suite le produit brut de la bromuration après départ du chloroforme [2]; c'est un liquide très altérable qui se décompose lentement à froid avec dégagement d'acide bromhydrique et formation de matières goudronneuses. Des mesures cryoscopiques ont montré que cette altération commence par une polymérisation; le poids moléculaire, qui coïncide bien d'abord avec la valeur calculée, augmente rapidement :

1° Produit récemment préparé :

Acide acétique	$39^g,00$
Matière employée	$2^g,07$
Abaissement observé	0°,87

D'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^6Br^2O$.
Poids moléculaire	237	230

2° Produit précédent examiné après plusieurs jours :

Acide acétique	$39^g,00$
Matière employée	$2^g,28$
Abaissement observé	0°,72

---

(1) Récemment (*Ber.*, t. XLIV, 1911, p. 1161), Claisen a réussi à distiller l'aldéhyde bibromobutyrique; elle bout à 75°-82° sous 14^{mm}. Mais il indique aussi qu'elle se décompose fréquemment pendant la distillation.

(2) Le poids de ce produit est très sensiblement égal à la somme des poids de brome et d'aldéhyde crotonique utilisés.

D'où

Poids moléculaire............ 316

Il est donc indispensable d'utiliser l'aldéhyde bibromobutyrique aussitôt après sa préparation.

Je n'ai pas entrepris l'étude systématique de cette aldéhyde, j'ai cependant vérifié que, comme toutes les aldéhydes saturées polyhalogénées, elle peut être oxydée facilement par l'acide azotique fumant ; il suffit de mélanger les deux corps dans les proportions théoriques, et d'abandonner le mélange à froid ; la réaction se déclare bientôt spontanément et est assez vive. L'huile incolore qui en résulte cristallise bientôt ; après recristallisation dans l'éther, on a un solide fondant à 87°-88°, ce qui est bien le point de fusion de l'acide $\alpha\beta$ bibromobutyrique.

ACÉTAL BIBROMOBUTYRIQUE.

$$CH^3 - CHBr - CHBr - CH(OC^2H^5)^2$$

(diéthoxy-1.1-dibromo-2.3-butane).

328^g (1^{mol}) d'aldéhyde bibromobutyrique récemment préparée sont mélangés à 328^g (5^{mol}) d'alcool éthylique absolu, ce qui se fait avec un échauffement très notable (1) ; après refroidissement dans l'eau glacée, on introduit 200^g ($1^{mol},25$) de chlorhydrate d'éther formoimidé (2) Le mélange, placé dans un flacon bien bouché, est ensuite

(1) Cette solution alcoolique de l'aldéhyde bibromobutyrique se conserve beaucoup mieux que l'aldéhyde libre, peut-être contient-elle le composé

$$CH^3 - CHBr - CHBr - CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OC^2H^5\end{matrix}$$

(2) Ce sel s'obtient facilement d'après les indications de Pinner (*Ber.*, t. XVI, 1883, p. 354 et 1644) : on mélange 54^g d'acide cyanhydrique anhydre, 92^g d'alcool absolu et 150^g d'éther anhydre, puis on envoie dans le mélange refroidi vers $-10°$ un courant de gaz chlorhydrique bien sec jusqu'à ce que l'augmentation de poids soit de 75^g environ. On cesse alors d'envoyer du gaz chlorhydrique, et l'on

abandonné 1 heure ou 2 dans l'eau glacée, puis 6 à 8 jours à la température ordinaire; on l'agite de temps en temps. Au bout de ce temps, on ajoute au mélange son volume d'éther, puis on sépare à la trompe le chlorhydrate d'ammoniaque formé. La solution éthérée est ensuite traitée par l'eau glacée ; par des additions convenables d'ammoniaque ou de bicarbonate de soude on neutralise les traces d'acides (HBr ou HCl) pouvant exister dans le mélange qui doit avoir constamment une réaction alcaline. La couche éthérée décantée est ensuite séchée au sulfate de soude, puis au carbonate de potasse; enfin, on chasse au bain-marie l'éther et l'alcool. Il reste alors 400^g (Théorie 437) d'un liquide un peu huileux, dense, faiblement coloré en jaune et doué d'une odeur faible et non piquante. Ce liquide, chauffé avec précaution, peut être distillé sous pression réduite : il bout à 113°-114° sous 13^{mm}. Mais il arrive fréquemment qu'après avoir commencé à distiller normalement il se colore puis se décompose d'une façon brusque en dégageant une quantité considérable d'acide bromhydrique, de bromure d'éthyle et de produits d'odeur extrêmement irritante, en laissant un résidu formé de goudrons noirs visqueux. Aussi, ultérieurement, je me suis servi du produit brut de la préparation pour les opérations suivantes, d'autant plus que l'acétal distillé, primitivement incolore et presque inodore, brunit et s'altère bien plus vite que le produit brut.

Analyse.

$0^g,2880$ de substance ont donné $0^g,3549$ AgBr.

---

agite fréquemment le mélange sans le sortir du bain réfrigérant. Cette agitation est indispensable, car la cristallisation du sel se fait avec un grand dégagement de chaleur. Le sel est ensuite essoré rapidement, lavé avec un peu d'éther anhydre et séché rapidement à l'air. On ne doit le préparer que peu de temps avant l'usage, car il s'altère peu à peu.

D'où en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{16}Br^2O^2$.
Br	52,42	52,63

Cryoscopie.

Acide acétique....................	39^g
Substance employée................	2^g,75
Abaissement observé...............	0°,89

D'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{16}Br^2O^2$.
Poids moléculaire......	309	304

ACÉTAL α-BROMOCROTONIQUE.

$$CH^3 - CH = CBr - CH\,(OC^2H^5)^2.$$

(diéthoxy-1.1-bromo-2-butène-2.3).

On dissout 8^g de sodium (un peu plus de 1^{at}) dans 150^g d'alcool, et la solution encore tiède est versée dans 100^g (1^{mol}) d'acétal bibromobutyrique agité énergiquement : la réaction se produit immédiatement; il se dépose du bromure de sodium et l'alcoöl entre en ébullition. Après refroidissement on sépare le bromure qu'on lave avec un peu d'éther anhydre; cet éther est réuni à la solution alcoolique et le tout est distillé au bain-marie, de façon à chasser la majeure partie de l'alcool et de l'éther. On sépare le bromure qui s'est encore déposé et l'on termine la distillation sous pression réduite. La presque totalité du produit passe entre 80° et 90° sous 15^{mm}; une nouvelle rectification donne un liquide bouillant à 86° sous 15^{mm}. Le rendement est de 90 pour 100 du rendement théorique (1).

(1) J'ai essayé de doubler la proportion d'éthylate de sodium utilisée dans la préparation précédente, espérant ainsi arriver à l'acétal tétrolique : il n'en est rien; on n'obtient que de l'acétal α-bromocrotonique, une moitié de l'éthylate de sodium reste inaltérée.

Analyses.

I. $0^g,2215$ de substance ont donné $0^g,1320$ H^2O et $0^g,3545$ CO^2.
II. $0^g,3460$ » » $0^g,2925$ AgBr.

D'où en centièmes

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^8H^{15}BrO^2$.
C	43,64	»	43,05
H	6,60	»	6,70
Br	»	35,96	35,87

Cryoscopie. — Des déterminations cryoscopiques dans l'acide acétique n'ont donné pour le poids moléculaire que des nombres très inférieurs au nombre théorique, vraisemblablement par suite d'un commencement d'hydrolyse de l'acétal. On a alors opéré dans la benzine :

Benzine	$28^g,74$
Substance employée	$1^g,17$
Abaissement observé	$0°,94$

D'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{15}BrO^2$.
Poids moléculaire	212	223

L'acétal α-bromocrotonique est un liquide incolore mobile, doué d'une odeur faible et aromatique. Il se conserve sans altération s'il est bien sec (par exemple, en contact avec un fragment de chlorure de calcium fondu). Il peut distiller sous la pression normale, à 185°-187°, mais avec un commencement d'altération

$$d_{0°}^{0°} = 1,247, \qquad d_{21°}^{0°} = 1,2255, \qquad n_{21°}^{D} = 1,4565.$$

ACÉTAL TÉTROLIQUE.

$$CH^3 - C \equiv C - CH(OC^2H^5)^2$$

(diéthoxy-1.1-butine-2.3).

Dans mes premiers essais de préparation de l'acétal tétrolique, j'ai utilisé l'action de la potasse sèche ou alcoo-

lique très concentrée sur les acétals bromocrotonique ou bibromobutyrique. L'acétal bromé était introduit goutte à goutte dans un ballon contenant, par exemple, un grand excès de potasse pulvérisée ; on agitait constamment pendant cette introduction, puis on distillait ensuite en chauffant peu à peu le ballon jusque vers 200°-220°. Il distillait alors un liquide extrêmement complexe, bouillant de 80° à 200° et contenant outre le produit cherché, d'une part de l'acétal bromé inaltéré, et d'autre part les produits de l'action de la potasse sèche ou alcoolique, à haute température, sur l'acétal acétylénique. La séparation ultérieure de ces différents composés était extrêmement pénible, et les rendements très mauvais. Je mentionne cependant ces expériences, car ce sont elles qui m'ont conduit à étudier ultérieurement l'action de la potasse sèche sur l'acétal tétrolique (Chap. V).

En ce qui concerne la préparation de l'acétal tétrolique j'ai d'abord pu diminuer la proportion des produits secondaires en extrayant au-dessous de 100°, sous pression réduite, les produits de la réaction de la potasse sur les acétals bromés ; puis j'ai utilisé avec succès la méthode de Claisen, en opérant de la façon suivante :

On prépare d'abord une solution de 80^g de potasse de Merck (ce qui fait environ $1^{mol},20$ de KOH), dans 300^g d'alcool ; puis on y verse 223^g (1^{mol}) d'acétal α-bromocrotonique. La réaction commence à froid, mais il est nécessaire de chauffer ensuite au bain-marie 3 ou 4 heures. Puis on munit le ballon contenant le mélange d'une bonne colonne à rectification, et l'on chasse la majeure partie de l'alcool. On ajoute ensuite assez d'eau au résidu pour dissoudre le bromure de potassium, on sépare la couche huileuse qui surnage et l'on extrait à l'éther la solution aqueuse. L'extrait éthéré est réuni à la couche huileuse, le tout séché au carbonate de potasse et enfin fractionné sous pression réduite (14^{mm} à 16^{mm}). On sépare ainsi

deux fractions ; la première bouillant au-dessous de 75°, la deuxième de 75° à 95°.

La première fraction contient l'acétal tétrolique ; la deuxième contient surtout de l'acétal bromocrotonique inaltéré et de l'acétal éthoxycrotonique résultant de la fixation d'alcool sur l'acétal tétrolique (*voir* Chap. IV).

Cette seconde fraction, traitée de nouveau par la potasse alcoolique, redonne une certaine quantité de liquide bouillant au-dessous de 75°, qu'on réunit à la portion principale déjà séparée.

Cette fraction bouillant au-dessous de 75° contient d'ailleurs encore des produits bromés : ce n'est que par plusieurs rectifications successives qu'on arrive à les éliminer, et à obtenir un corps bouillant bien ; les dernières rectifications peuvent d'ailleurs être faites sous la pression ordinaire. On arrive ainsi à un liquide incolore, d'odeur faible et plutôt agréable, bouillant à 63°-65° sous 13^{mm}, à 169°-170° sous la pression normale, constituant l'acétal tétrolique pur. Le rendement de la préparation est assez variable ; il est, dans les bonnes opérations, de 50 à 60 pour 100 du rendement théorique.

Analyse.

0g,3198 de substance ont donné 0g,2873 H^2O et 0g,7915 CO^2.

D'où en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{14}O^2$.
C	67,49	67,60
H	9,98	9,86

On peut aussi passer directement de l'acétal bibromobutyrique à l'acétal tétrolique, en doublant la quantité de potasse alcoolique indiquée dans la préparation précédente. Il faut, de plus, n'introduire l'acétal bibromé que

peu à peu dans la potasse, car la réaction se fait avec un dégagement de chaleur bien plus considérable. Le rendement est d'ailleurs sensiblement inférieur.

II. — Préparation à partir de l'allylène.

L'application de la méthode de Moureu et Delange comprend ici la préparation de l'allylène, sa transformation en dérivé magnésien et enfin la réaction de ce dérivé magnésien sur l'orthoformiate d'éthyle.

Préparation de l'allylène. — Dans un ballon plongé dans un bain de paraffine à 120° est placée une solution concentrée de potasse alcoolique contenant une fois et demie à deux fois la quantité de potasse correspondant à la quantité de bromure de propylène employée. Dans cette solution, maintenue ainsi en légère ébullition, on introduit goutte à goutte le bromure de propylène [1] par un tube à brome. Le ballon est surmonté d'un bon réfrigérant ascendant à large tube intérieur; dans ce réfrigérant se condense l'alcool entraîné et le propylène bromé, produit intermédiaire de la réaction. A la sortie du réfrigérant, l'allylène passe dans un tube de 1^m de long et 3^{cm} de diamètre rempli dans sa première moitié de morceaux de chlorure de calcium desséché, et dans l'autre de morceaux de sodium; on arrête ainsi les dernières traces d'alcool. Les morceaux de sodium absorbent au début un peu d'allylène, mais le dérivé sodé formé arrête ensuite l'alcool aussi bien que le sodium.

Préparation du bromure d'allylène-magnésium. — L'allylène ainsi préparé est envoyé dans une solution éthérée

[1] Obtenu en envoyant dans du brome refroidi le propylène préparé par décomposition catalytique de l'alcool propylique pur sur l'alumine anhydre à 300°.

de bromure d'éthylmagnésium ($1^{mol},25$) préparée préalablement suivant la méthode habituelle. Le tube amenant l'allylène se termine en entonnoir dans le liquide pour éviter les obstructions; le ballon contenant le dérivé magnésien est relié à un bon réfrigérant ascendant.

Comme l'absorption de l'allylène, à peu près complète au début, se ralentit peu à peu, on place à la suite de ce premier ballon un ou même deux ballons semblables contenant chacun $1^{mol},25$ de bromure d'éthylmagnésium; ces ballons prennent successivement la place du premier quand celui-ci est saturé. Enfin, à la sortie de l'appareil, les gaz barbotent dans un laveur contenant de l'éther anhydre refroidi à -10° qui dissout les dernières traces d'allylène; cet éther est introduit de temps en temps dans le premier ballon, de façon à compenser l'évaporation que le courant gazeux y provoque inévitablement.

La réaction de l'allylène sur le bromure d'éthylmagnésium se produit avec un dégagement de chaleur sensible; l'allylène se dissout d'abord simplement, puis bientôt on voit se dégager dans tout le liquide de fines bulles d'éthane. Si la quantité d'éther est suffisante, il ne se forme pas de produits solides, et la fin de la réaction est indiquée par la séparation du liquide en deux couches non miscibles par agitation, l'inférieure grisâtre, la supérieure claire, transparente; cette dernière étant vraisemblablement formée d'éther à peu près pur.

Réaction de l'orthoformiate d'éthyle sur le bromure d'allylène-magnésium. Préparation de l'acétal tétrolique. — L'orthoformiate d'éthyle (1^{mol}) est introduit dans la solution de bromure d'allylène-magnésium obtenue dans l'un des ballons précédents, et le mélange est agité énergiquement. La réaction se produit lentement à froid; on l'accélère en chassant l'éther au bain-marie, puis chauffant ensuite à 80° pendant 3 heures au réfrigérant ascendant

la masse pâteuse résiduelle. Après refroidissement, et repos de quelques heures, le ballon contient une masse solide brune surmontée d'un liquide peu coloré. Le liquide est décanté et lavé à l'eau, puis on brise le ballon pour en extraire la masse solide qu'on pulvérise finement dans un mortier ([1]).

La masse pulvérisée est ensuite versée peu à peu dans de l'eau (1^{l}) placée dans un ballon et agitée continuellement ; la décomposition par l'eau dégage peu de chaleur, mais si l'on verse à la fois une trop grande quantité de poudre, celle-ci s'agglutine en une masse visqueuse qui ne s'attaque plus que très lentement. Quand l'action de l'eau est terminée, on a une masse très pâteuse à cause de la magnésie formée ; dans mes premières expériences, craignant d'hydrolyser par l'action des acides l'acétal formé, je l'avais extrait de cette masse par un entraînement à la vapeur d'eau. Ultérieurement, j'ai reconnu qu'il n'y avait aucun inconvénient à dissoudre la magnésie dans l'acide acétique employé à raison de 1^{mol} par atome de magnésium. On termine alors l'opération en séparant d'abord la couche surnageante et extrayant à l'éther la couche aqueuse ; le tout (couche surnageante et extrait éthéré) est réuni au liquide séparé de la masse solide et traité par l'eau dès le début ; enfin, on dessèche le produit brut sur le carbonate de potasse, et on le fractionne sous la pression ordinaire.

Si le bromure de propylène employé est bien pur, on obtient alors très peu de produits secondaires : en outre de l'éther et de l'alcool il passe, au-dessous de 160°, une petite quantité de liquide pouvant contenir un peu d'éther orthoformique en excès ; puis, de 160° à 175°, on recueille l'acétal tétrolique presque pur et au delà il ne reste presque

([1]) Cette opération est parfois difficile, quand la masse est restée pâteuse. Cela se produit surtout quand on ne laisse pas reposer un temps suffisant après la réaction de l'orthoformiate.

rien. Si, au contraire, le bromure de propylène contient du bromure d'éthylène ([1]) on trouve alors un produit de queue assez abondant bouillant vers 210°, c'est l'acétal $CH(OC^2H^5)^2 - C \equiv C - CH(OC^2H^5)^2$ décrit par Moureu ([2]), dont la formation s'explique facilement à partir de l'acétylène alors mélangé à l'allylène.

L'acétal tétrolique brut (160°-175°) est facilement purifié par une distillation ultérieure : la majeure partie passe à 169°-170° sous la pression ordinaire. Le rendement est assez difficile à évaluer, car on ne sait pas exactement quelle quantité d'allylène est fixée sous forme de dérivé magnésien. Si l'on calcule alors le rendement par rapport à l'orthoformiate employé, on trouve qu'il est en général de 60 pour 100 de la théorie ; il a été plusieurs fois supérieur.

Outre la coïncidence des points d'ébullition, l'identité du produit obtenu avec celui que donne la méthode de Claisen est vérifiée par les mesures d'indice et de densité ci-dessous :

	Acétal provenant	
	de l'aldéhyde crotonique (méthode de Claisen).	de l'allylène (méthode de Moureu et Delange).
$d_{16°}^{0°}$...	0,9026	0,9012
$n_{16°}^{D}$...	1,4271	1,4269

L'acétal tétrolique, agité avec une solution de bichlorure de mercure, donne un abondant précipité blanc. Il ne précipite pas le chlorure cuivreux ammoniacal.

([1]) Ce qui arrive si l'alcool propylique primitif n'est pas pur, car les bromures d'éthylène et de propylène ne peuvent être séparés par distillation.

([2]) Moureu, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. I, 1907, p. 106.

Comparaison des deux méthodes de préparation précédentes de l'acétal tétrolique.

Dans le premier procédé, les opérations successives qui conduisent à l'acétal bromocrotonique donnent de bons rendements ; elles sont seulement un peu longues. Mais les difficultés apparaissent dans le passage à l'acétal tétrolique ; l'action de la potasse alcoolique sur l'acétal bromocrotonique donne toujours un mélange contenant, outre l'acétal tétrolique, de l'acétal bromé inaltéré et de l'acétal éthoxycrotonique en proportions variables. La séparation de ces corps est difficile, leurs points d'ébullition étant compris dans un intervalle d'une vingtaine de degrés ; ce n'est que par de longs fractionnements qu'on arrive à un produit exempt de brome et ne donnant plus avec le chlorure ferrique la coloration rouge décelant l'acétal éthoxycrotonique (*voir* Chap. IV).

Enfin, le rendement de la dernière réaction est variable, et généralement médiocre.

Au contraire, dans le second procédé, l'acétal tétrolique n'est accompagné d'aucun produit accessoire si l'on emploie du bromure de propylène pur ; dès la première rectification, on arrive à un produit bouillant bien. Comme les opérations successives sont aussi, dans ce procédé, bien plus rapides que dans le précédent, on peut conclure à sa supériorité certaine. Le premier procédé a cependant l'avantage de permettre l'étude de l'aldéhyde α-bromocrotonique, étude qui fait l'objet du Chapitre suivant.

CHAPITRE II.

Étude de l'aldéhyde α-bromocrotonique.

$CH^3 - CH = CBr - CHO$ (bromo-2-butène-2.3-al.).

J'ai préparé l'aldéhyde α-bromocrotonique, soit en hydrolysant son acétal par les acides dilués, soit plus directement en traitant par l'acétate de soude, à 160°, l'aldéhyde bibromobutyrique; cette dernière méthode étant suggérée par la préparation de l'acroléine monobromée de Piloty et Stock ([1]).

La position du brome en α, admise d'abord par analogie avec l'aldéhyde α-bromocinnamique et l'acroléine bromée obtenues par des procédés semblables a été vérifiée ensuite par l'obtention, par oxydation, de l'acide α-bromocrotonique.

J'ai ensuite étudié quelques réactions de l'aldéhyde α-bromocrotonique, et j'ai établi les résultats suivants :

1° Par condensation avec l'acide malonique, on obtient un acide bromosorbique :

$$CH^3 - CH = CBr - CHO + CH^2(CO^2H)^2$$
$$= CH^3 - CH = CBr - CH = CH - CO^2H + CO^2 + H^2O.$$

2° Par condensation avec l'acide cyanhydrique, on obtient un nitrile qui n'a pu être isolé à l'état de pureté, mais qui conduit, par saponification, à un acide bromangélactique :

$$CH^3 - CH = CBr - CHO + HCN$$
$$= CH^3 - CH = CBr - CHOH - CN$$

$$CH^3 - CH = CBr - CHOH - CN + HCl + 2H^2O$$
$$= CH^3 - CH = CBr - CHOH - CO^2H + NH^4Cl.$$

([1]) Piloty et Stock, *Ber.*, t. XXXI, 1898, p. 1385.

3° L'oxime et la semicarbazone bromocrotoniques s'obtiennent facilement par action de l'aldéhyde ou de son acétal sur une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine ou de semicarbazide sans qu'il soit nécessaire de mettre la base en liberté par une substance alcaline.

4° De l'action de l'hydrazine, je n'ai pu tirer qu'un produit défini, le 5-méthylpyrazol. La formation de ce corps résulte vraisemblablement de la formation transitoire d'un composé hydrazinique non isolé :

$$CH^3 - CH = CBr - CH = N - NH^2.$$

Celui-ci, en présence d'hydrazine en excès, perdrait 1^mol^ d'acide bromhydrique et donnerait :

$$CH^3 - C \equiv C - CH = N - NH^2$$

composé que j'ai isolé ultérieurement (Chap. III) et dont j'ai montré le facile passage par isomérisation au 5-méthylpyrazol :

$$\begin{array}{c} CH^3 - C = CH \\ \quad | \qquad | \\ \quad NH \quad CH \\ \quad \diagdown \; \diagup\!\!\diagup \\ \quad N \end{array}$$

5° Il m'a été possible de préparer la phénylhydrazone bromocrotonique, mais elle est extrêmement altérable.

Traitée par la potasse, celle-ci donne le 1-phényl-5-méthylpyrazol ; ce qui s'explique encore par la formation intermédiaire probable de phénylhydrazone tétrolique :

$$CH^3 - CH = CBr - CH = N - NHC^6H^5 + KOH$$
$$= CH^3 - C \equiv C - CH = N - NHC^6H^5 + KBr + H^2O$$

$$CH^3 - C \equiv C - CH = N - NHC^6H^5 \rightarrow \begin{array}{c} CH^3 - C = CH \\ \qquad | \qquad | \\ \qquad N \quad CH \\ C^6H^5 \diagup \; \diagdown \; \diagup\!\!\diagup \\ \qquad N \end{array}$$

La phénylhydrazone bromocrotonique réagit aussi sur un excès de phénylhydrazine ; il y a encore perte d'acide

bromhydrique, mais en même temps fixation de 1^{mol} de phénylhydrazine, car on obtient un corps bien cristallisé de formule $C^{16}H^{18}N^4$:

$$CH^3-CH=CBr-CH=N-NHC^6H^5+2C^6H^5NHNH^2$$
$$=C^{16}H^{18}N^4+C^6H^5NHNH^2, HBr.$$

Je n'ai pas établi la constitution de ce corps; pourtant il est vraisemblable que la molécule de phénylhydrazine qui s'ajoute doit se fixer sur la triple liaison créée un instant par le départ d'acide bromhydrique. On arrive ainsi à imaginer des constitutions telles que :

$$\begin{array}{l} CH^3-C=CH-CH=N-NHC^6H^5 \\ | \\ NHNHC^6H^5 \end{array}$$

ou

$$\begin{array}{l} CH^3-C-CH^2-CH=N-NHC^6H^5. \\ \| \\ N-NHC^6H^5 \end{array}$$

Le second schéma ferait du corps $C^{16}H^{18}N^4$ la diphénylhydrazone de l'aldéhyde acétylacétique.

6° L'action de l'uréthane sur l'aldéhyde bromocrotonique donne un dérivé complexe, mais bien défini et stable. La formule brute $C^{13}H^{24}O^6BrN^3$ établie pour ce corps correspond à la fixation de 3^{mol} d'uréthane sur l'aldéhyde, avec élimination d'eau (1) :

$$CH^3-CH=CBr-CHO+3CO\langle{}^{NH^2}_{OC^2H^5}$$
$$=C^{13}H^{24}O^6BrN^3+H^2O.$$

Je n'ai pas cherché à élucider la constitution de ce dérivé; l'hypothèse la plus simple qui se présente à ce sujet conduirait à lui attribuer la formule suivante :

$$\begin{array}{l} CH^3-CH-CHBr-CH(NHCO^2C^2H^5)^2 \\ | \\ NHCO^2C^2H^5. \end{array}$$

(1) Il est remarquable qu'on n'obtienne pas le dérivé normal.

$$CH^3-CH=CBr-CH(NHCO^2C^2H^5)^2.$$

PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE α-BROMOCROTONIQUE.

1° *Préparation par hydrolyse de l'acétal.* — L'acétal bromocrotonique est agité énergiquement pendant 1 heure avec dix fois son poids d'eau acidulée par l'acide sulfurique (au $\frac{1}{10}$). Puis on abandonne 24 heures le mélange à la température ordinaire en agitant de temps en temps; au bout de ce temps, on sépare la couche huileuse inférieure, et l'on extrait à l'éther la couche aqueuse. L'extrait éthéré est réuni à la couche précédente, et le tout séché au chlorure de calcium, puis fractionné sous pression réduite après élimination de l'éther. On recueille à 63°-64° sous 14^{mm} un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, un peu huileux, d'odeur extrêmement piquante et irritant particulièrement les yeux :

$$d_{0^\circ}^{0^\circ} = 1,595, \qquad d_{23^\circ}^{0^\circ} = 1,566, \qquad n_{23^\circ}^{D} = 1,5165.$$

Ce liquide est l'aldéhyde bromocrotonique, comme le vérifie l'analyse. Le rendement de la préparation est de 85 pour 100 de la théorie.

Analyse.

0^g,3153 de substance ont donné 0^g,3968 AgBr.

D'où en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C^4H^5BrO.
Br	53,55	53,69

L'aldéhyde bromocrotonique s'altère lentement à froid, en brunissant peu à peu. Elle réduit à froid la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent ammoniacal, et s'oxyde même directement à l'air.

2° *Préparation directe à partir de l'aldéhyde crotonique.* — A 35^g d'aldéhyde crotonique (1^{mol}) refroidie dans un mélange de glace et de sel on ajoute goutte à goutte, en

agitant continuellement, 80g de brome (2at), puis on verse rapidement par un entonnoir à robinet l'aldéhyde bibromobutyrique obtenue dans un ballon contenant 85g d'acétate de soude et 85g d'eau, plongé dans un bain à 150°-170°. Aussitôt l'addition terminée, on entraîne par un courant rapide de vapeur d'eau; celle-ci, en se condensant, abandonne un liquide huileux, dense, peu coloré, qu'on recueille et qu'on fractionne sous pression réduite après dessiccation au sulfate de soude. Il passe d'abord un liquide contenant de l'acide acétique; puis, de 55° à 65° sous 13mm, on recueille l'aldéhyde bromocrotonique à peu près pure. Le rendement est de 35g à 40g (soit 25 pour 100) : il est donc très médiocre; de plus, le produit obtenu est moins pur que celui que donne la méthode précédente. Mais la méthode actuelle à l'avantage d'une grande rapidité (1); je n'ai d'ailleurs constaté aucune différence dans les réactions faites avec l'aldéhyde préparée par les deux procédés.

OXYDATION DE L'ALDÉHYDE α-BROMOCROTONIQUE.

L'aldéhyde s'oxyde spontanément à l'air, mais le produit d'oxydation, bien que cristallisé, est mélangé à des produits résineux dont il est difficile de le séparer. Après avoir essayé sans grand succès l'oxydation par l'acide azotique, j'ai obtenu un bon résultat par l'emploi de l'oxyde d'argent, en suivant exactement la méthode indiquée par Delépine et Bonnet (2) pour oxyder les aldéhydes :

(1) Claisen a préparé récemment (*Ber.*, t. XLIV, 1911, p. 1161) l'aldéhyde bromocrotonique par un procédé analogue, mais très supérieur. La modification essentielle consiste à faire agir l'acétate alcalin à froid. Le rendement indiqué est de 70 pour 100; le point d'ébullition donné pour l'aldéhyde (63° sous 14mm) concorde parfaitement avec le chiffre donné plus haut.

(2) Delépine et Bonnet, *Comptes rendus*, t. CXLIX, 1909, p. 39.



A 1^{mol} d'aldéhyde on ajoute $2^{mol},2$ de nitrate d'argent en solution à 15 pour 100, puis assez d'alcool pour obtenir un mélange homogène. On ajoute ensuite, par petites fractions, $3^{mol},5$ de soude caustique en solution à 3 pour 100 environ, en refroidissant. Après quelques heures, on sépare par filtration l'argent réduit, on sature la soude libre par un courant de gaz carbonique, puis on chasse la majeure partie de l'alcool sous pression réduite, à basse température. On extrait ensuite une première fois à l'éther pour éliminer une petite quantité de produits neutres qui ont pu prendre naissance, enfin on acidule par l'acide sulfurique, et l'on extrait de nouveau à l'éther. Par évaporation de l'éther, on obtient une masse cristalline incolore. Cet acide, recristallisé dans l'eau chaude, se dépose en aiguilles incolores fondant à 106°-107°, ce qui est bien le point de fusion de l'acide α-bromocrotonique. J'ai de plus vérifié qu'en dissolvant le corps précédent dans le chloroforme, et ajoutant la quantité théorique de brome, on obtient quantitativement par évaporation, après décoloration spontanée, l'acide tribromobutyrique fondant à 116° auquel on attribue la formule $CH^3 - CHBr - CBr^2 - CO^2H$.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE α-BROMOCROTONIQUE AVEC L'ACIDE MALONIQUE : ACIDE BROMOSORBIQUE.

$$CH^3 - CH = CBr - CH = CH - CO^2H$$

(bromo-4-hexadiène-2.3.4.5-oïque).

On chauffe au bain-marie à 70°-80° un mélange de 25^g (1^{mol}) d'aldéhyde bromocrotonique, 17^g d'acide malonique (1^{mol}) et 25^g de pyridine. Il se produit bientôt un dégagement continu de gaz carbonique, tandis que le mélange brunit et épaissit. Au bout de 6 heures, bien que le dégagement gazeux persiste, on cesse de chauffer et l'on traite la masse refroidie par de l'acide sulfurique dilué,

à 0°; il se sépare alors un précipité pulvérulent. Ce précipité, recueilli, est traité par une solution de carbonate de soude : il s'y dissout avec effervescence. La solution alcaline est extraite à l'éther une première fois pour éliminer les produits neutres, puis acidulée et extraite de nouveau à l'éther; l'extrait éthéré laisse par évaporation un solide qu'on purifie par des cristallisations dans l'eau alcoolisée bouillante. On obtient ainsi des aiguilles incolores (longues parfois de plusieurs centimètres), fondant à 133°, à peu près insolubles dans l'eau froide, mais très solubles dans l'alcool et l'éther. Le rendement de la préparation est d'ailleurs très mauvais.

Ce nouvel acide répond bien à la formule qu'on pouvait prévoir d'après son mode de formation : c'est un acide bromosorbique.

Analyses.

I. 0g,1667 de substance ont donné 0g,0594 H^2O et 0g,2311 CO^2.
II. 0g,3147 » » 0g,3085 AgBr.

D'où en centièmes

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^6H^7O^2Br$.
H	3,95	»	3,66
C	37,80	»	37,69
Br	»	41,71	41,88

Dans une autre expérience, le mélange d'aldéhyde, d'acide malonique et de pyridine a été abandonné à la température ordinaire : le dégagement de gaz carbonique est alors à peu près nul. Au bout de 2 jours, ayant traité par l'eau acidulée, on n'a obtenu qu'un très faible précipité d'acide bromosorbique; on a alors extrait à l'éther la solution aqueuse acide. La solution éthérée a été ensuite agitée avec une solution de carbonate de soude, de façon à séparer les produits acides, ceux-ci ont été facilement isolés

par une nouvelle addition d'acide sulfurique dilué, et une nouvelle extraction à l'éther. On a ainsi obtenu un liquide sirupeux qui a commencé à cristalliser; mais bientôt sont apparues dans la masse des bulles de gaz carbonique dont le dégagement a été fortement accéléré par un chauffage au bain-marie : les cristaux formés d'abord avaient disparu, et du résidu final on a pu tirer facilement un peu d'acide bromosorbique. On peut conclure de cette expérience que la condensation de l'aldéhyde bromocrotonique avec l'acide malonique donne bien d'abord, à froid, le diacide :

$$CH^3 - CH = CBr - CH = C\begin{cases} CO^2H \\ CO^2H \end{cases}$$

Mais cet acide semble être extrêmement instable.

Bromosorbate de potassium. — On peut titrer alcalimétriquement l'acide bromosorbique, en présence de phtaléine; pour cela il est bon de dissoudre d'abord l'acide dans l'alcool, puis de le précipiter par addition d'eau : il est alors en très petits cristaux immédiatement solubles dans la solution alcaline. De ce titrage on peut déduire une mesure du poids moléculaire de l'acide :

Titrage alcalimétrique.

Substance employée.............	$1^g,558$
Volume correspondant de liqueur normale de KOH....	$7^{cm^3},91$

D'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7O^2Br$.
Poids moléculaire ..	197	191

La solution résultant du titrage, évaporée dans le vide sec, donne un sel cristallin : on le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par refroidissement en lamelles nacrées très solubles dans l'eau.

Analyse.

$0^g,4457$ de substance ont donné $0^g,1686$ SO^4K^2.

D'où en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6O^2BrK$.
K..............	16,95	17,03

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE α-BROMOCROTONIQUE AVEC L'ACIDE CYANHYDRIQUE. PASSAGE A L'ACIDE BROMANGÉLACTIQUE.

$$CH^3 - CH = CBr - CHOH - CO^2H$$

(bromo-3-pentène-3.4-ol-2-oïque.).

Le mélange d'aldéhyde bromocrotonique et d'acide cyanhydrique ne semble pas réagir à froid; chauffé plusieurs heures à 100°, il s'altère fortement, mais une grande quantité d'acide cyanhydrique reste inaltérée, et du produit obtenu on n'a rien pu tirer. Au contraire, la combinaison des deux corps se produit aisément à froid, accompagnée même d'un dégagement de chaleur très notable, si l'on ajoute au mélange une petite quantité de cyanure de potassium [1]. On opère, en définitive, de la façon suivante :

A 1^{mol} d'aldéhyde, placée dans un vase refroidi par un mélange de glace et de sel, on ajoute 1 à 2 pour 100 de cyanure de potassium pur finement pulvérisé, puis, goutte à goutte, $1^{mol},5$ d'acide cyanhydrique anhydre. On agite continuellement pendant cette addition, ensuite on abandonne le mélange 1 heure dans le mélange réfrigérant, puis quelques heures à la température ordinaire. On a alors un liquide huileux, peu coloré, ayant totalement perdu l'odeur piquante de l'aldéhyde, mais présentant fortement l'odeur de l'acide cyanhydrique en excès.

Dans une première expérience, on a essayé de distiller ce produit sous pression réduite, dans l'espoir d'isoler le nitrile alcool vraisemblablement formé. On a constaté

---

(1) Les mêmes particularités ont été observées récemment au sujet de la condensation de l'acide cyanhydrique avec l'acroléine monobromée (LESPIEAU, *Comptes rendus*, t. CLIII, 1911, p. 951).

alors que la majeure partie distille vers 140°-150° sous 15^{mm} à 20^{mm}; mais, d'une part, le liquide recueilli, assez coloré, a une odeur piquante et contient certainement de l'aldéhyde bromée, et d'autre part le vide se maintient difficilement dans l'appareil pendant la distillation, ce qui correspond à la mise en liberté d'un produit très volatil. Il est donc probable que le nitrile alcool se dissocie, au moins partiellement, à la distillation; j'ai alors renoncé à l'isoler et je me suis borné à passer, par saponification, à l'acide correspondant.

Le produit brut de la condensation de l'aldéhyde et de l'acide cyanhydrique est refroidi dans la glace, puis additionné peu à peu de deux fois son volume d'acide chlorhydrique concentré commercial. On agite tant qu'on perçoit un échauffement notable, puis on abandonne une heure ou deux à la température ordinaire et enfin on chauffe au bain-marie pendant le même temps. Après refroidissement, on a un mélange coloré en brun, très acide, et rempli de cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. On sépare ce sel à la trompe, et l'on extrait à l'éther un grand nombre de fois le liquide acide; l'évaporation de l'éther laisse une masse cristalline imprégnée d'un liquide brun. On redissout le tout dans une solution de carbonate de soude, on filtre la solution alcaline, on la lave à l'éther, puis enfin on l'acidule par l'acide sulfurique et l'on extrait à l'éther. On termine la purification par des cristallisations dans l'alcool ou l'acétate d'éthyle : on obtient ainsi des cristaux grenus incolores, fondant à 122°, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétate d'éthyle, très peu à froid dans la benzine et le chloroforme. Ils répondent à la formule prévue, celle d'un acide bromangélactique :

Analyses.

I.	$0^g,3434$ de substance ont donné			$0^g,1135$ H^2O et $0^g,3920$ CO^2
II.	$0^g,3409$	»	»	$0^g,1178$ H^2O et $0^g,3884$ CO^2
III.	$0^g,3481$	»	»	$0^g,3359$ AgBr.

D'où en centièmes

	Trouvé.			Calculé
	I.	II.	III.	pour $C^5H^7O^3Br$.
H........	3,67	3,83	»	3,59
C........	31,13	31,06	»	30,76
Br........	»	»	41,05	41,02

Bromangélactate de potassium. — L'acide peut être facilement titré alcalimétriquement en présence de phtaléine; on peut déduire de ce titrage une mesure du poids moléculaire :

Titrage alcalimétrique.

Substance employée................................	3^g,0595
Volume correspondant de liqueur normale de KOH ...	15^{cm^3},9

D'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^7O^3Br$.
Poids moléculaire ..	192	195

La solution résultant du titrage donne le sel par évaporation dans le vide sec. On purifie ce sel par cristallisation dans l'alcool à 90°; il cristallise en prismes incolores très nets.

Analyse.

0^g,4300 de substance ont donné 0^g,1598 SO^4K^2.

D'où en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^6O^3BrK$.
K.......	16,65	16,73

En mélangeant deux solutions chaudes de bromangélactate de potassium et de nitrate d'argent, on obtient par refroidissement le bromangélactate d'argent en aiguilles brillantes, aplaties. Ce sel, très peu soluble dans l'eau froide, noircit lentement à froid, surtout à la lumière; sa solution chaude s'altère très rapidement en déposant de l'argent et du bromure d'argent.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE α-BROMOCROTONIQUE AVEC L'HYDROXYLAMINE : OXIME α-BROMOCROTONIQUE.

$$CH^3 - CH = CBr - CH = N - OH.$$

On obtient facilement l'oxime α-bromocrotonique en agitant énergiquement l'aldéhyde, ou son acétal, avec la quantité théorique de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution aqueuse froide (dans les premières opérations, on ajoutait ensuite de l'acétate de soude pour neutraliser l'acide chlorhydrique : cette addition a été reconnue inutile ultérieurement). L'aldéhyde ou l'acétal se dissout rapidement, et bientôt l'oxime se sépare sous forme d'un précipité cristallin blanc ou faiblement jaunâtre. La réaction dégage une quantité de chaleur notable, de sorte qu'il est bon de refroidir de temps en temps. Aussitôt que l'odeur piquante de l'aldéhyde a disparu, on recueille le précipité, on le lave à l'eau, puis on le dessèche rapidement dans le vide ; on obtient ainsi des lamelles presque incolores fondant à 110°-111°, avec un rendement à peu près théorique. Par cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool, on peut obtenir l'oxime en grandes lames incolores, mais leur point de fusion est alors un peu inférieur au nombre précédent.

Analyses.

I. $0^g,3181$ de substance ont donné $0^g,3665$ AgBr.
II. $0^g,3202$ » » $24^{cm^3},05$ d'azote humide à $16°,9$ et sous 742^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour C^4H^6ONBr.
Br..........	49,03		48,78
N...........	»	8,47	8,53

L'oxime α-bromocrotonique, conservée sans précautions

spéciales, s'altère lentement à froid : elle jaunit d'abord, puis se transforme en quelques mois en une masse brune, visqueuse, douée d'une odeur particulière, pénétrante, rappelant un peu celle de la pyridine. Cette altération ne se produit pas sensiblement si l'on conserve l'oxime sous une cloche, en présence d'acide sulfurique, et par conséquent dans une atmosphère parfaitement desséchée. A chaud, la décomposition de l'oxime est beaucoup plus rapide : ayant chauffé 1g d'oxime en tube scellé pour étudier les produits de la décomposition, j'ai vu celle-ci se produire vers 130° avec une violente explosion.

La constitution de l'oxime bromocrotonique pouvait faire espérer que l'action de la potasse sur ce corps, créant transitoirement une liaison acétylénique, donnerait successivement l'oxime tétrolique, puis le méthylisoxazol et la cyanacétone résultant d'isomérisations successives de l'oxime tétrolique (*voir* Chap. III). Plusieurs essais tentés dans cette voie n'ont donné que des résultats à peu près nuls. Cependant, en traitant l'oxime par la potasse alcoolique, on observe encore l'odeur particulière constatée dans la décomposition spontanée de l'oxime, et cette odeur est précisément celle du méthylisoxazol que j'ai préparé ultérieurement (Chap. III).

En traitant l'oxime par une solution chaude de carbonate alcalin, l'odeur précédente est moins nette ; elle est masquée sans doute par par une odeur intense d'amandes amères due à de l'acide cyanhydrique qu'on caractérise aisément.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE α-BROMOCROTONIQUE AVEC LA SEMICARBAZIDE : SEMICARBAZONE α-BROMOCROTONIQUE.

$$CH^3 - CH = CBr - CH = N - NH - CO - NH^2.$$

La semicarbazone bromocrotonique s'obtient à partir de l'acétal et du chlorhydrate de semicarbazide en opérant

exactement comme pour l'oxime. Le produit brut, recristallisé dans l'alcool, forme des aiguilles incolores qui, chauffées progressivement en tube capillaire, commencent à se décomposer dès 175°; au bloc Maquenne elles fondent instantanément à 228°-230°.

Analyses.

I. $0^g,3386$ de substance ont donné $0^g,3075$ Ag Br.
II. $0^g,1651$ » » $29^{cm^3},65$ d'azote humide à $19^o,2$ et sous 741^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^5H^8ON^3Br$.
Br...........	38,64		38,83
N............	»	20,00	20,38

Cette semicarbazone ne s'altère pas sensiblement à la température ordinaire.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE α-BROMOCROTONIQUE AVEC L'HYDRAZINE.

5-MÉTHYLPYRAZOL

$$\begin{array}{l} CH^3 - C = CH \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\quad NH \;\; CH \\ \quad\quad\;\; \searrow \; \swarrow \\ \quad\quad\quad\; N \end{array}$$

Malgré plusieurs tentatives, il m'a été impossible d'obtenir un dérivé résultant seulement de l'action de l'hydrazine sur la fonction aldéhydique. Ainsi, si l'on verse de l'hydrate d'hydrazine dans de l'aldéhyde bromocrotonique, même si les deux corps sont dilués dans l'alcool ou l'éther et si l'on refroidit énergiquement, on obtient immédiatement des produits visqueux bruns incristallisables. Si, au contraire, on verse goutte à goutte la solution alcoolique d'aldéhyde dans celle d'hydrazine, il se produit une réaction vive, dégageant beaucoup de chaleur et nécessitant une réfrigération intense, mais, si l'hydrazine

est en excès (un peu plus de 2^{mol} pour 1^{mol} d'aldéhyde), le produit résultant du mélange est à peu près incolore. Par évaporation au bain-marie, on chasse ensuite la majeure partie de l'alcool : le résidu est un liquide un peu huileux, d'odeur faible, tenant en suspension quelques gouttes d'eau contenant du bromhydrate d'hydrazine. Ce résidu est dilué d'éther, la solution éthérée est séchée sur du carbonate de potasse, puis fractionnée. Après départ du dissolvant, et d'un peu d'hydrazine (ou d'hydrate), la température s'élève rapidement, puis vers 170° le liquide entre en ébullition et semble se décomposer : la température des vapeurs monte rapidement vers 200°. Le liquide obtenu, redistillé, passe de 195° à 205° (majeure partie 200°-201°); il est incolore, un peu huileux, d'odeur pénétrante désagréable; il est miscible à l'eau en toutes proportions. Ces propriétés concordent avec les propriétés connues du 5-méthylpyrazol; craignant de ne pouvoir purifier suffisamment pour une analyse les quelques grammes de produit obtenus, j'ai préféré faire l'identification en préparant quelques dérivés caractéristiques, conformément aux indications données à ce sujet par Knorr (¹) :

1° Le corps obtenu donne avec le nitrate d'argent ammoniacal un précipité blanc amorphe (dérivé argentique $C^4H^5N^2Ag$). Avec le nitrate d'argent ordinaire, il donne un dérivé qui cristallise dans l'eau chaude en aiguilles incolores fondant à 121° : c'est le sel double $2C^4H^6N^2, NO^3Ag$.

2° Le corps obtenu dissous dans de l'eau contenant la quantité théorique d'acide chlorhydrique donne, par addition de bichlorure de mercure, un abondant précipité. Ce précipité, recristallisé dans l'eau, fond à 168°-170° : le dérivé $2C^4H^6N^2, 3HgCl^2$ est décrit par Knorr qui donne 165°-168° comme point de fusion.

(¹) KNORR, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXIX, p. 225.

3° Le corps obtenu se dissout avec dégagement de chaleur dans le mélange sulfo-nitrique; on termine la réaction en chauffant un peu au bain-marie. Par addition d'un peu d'eau, on précipite un corps solide qui, purifié par cristallisation dans l'eau chaude, forme des prismes incolores fondant à 134°. C'est le 4-nitro-5-méthylpyrazol $C^4H^5(NO^2)N^2$.

4° Une goutte du corps obtenu, hydrogénée par le sodium en présence d'alcool, donne ensuite par addition successive d'acide chlorhydrique et d'un oxydant (bichromate de potasse ou chlorure ferrique) une coloration rouge violacée intense (réaction des pyrazolines).

La formation du 5-méthylpyrazol s'explique facilement: dans une première phase de la réaction, l'hydrazine se combine à l'aldéhyde, mais en même temps, il y a élimination d'une molécule d'acide bromhydrique, grâce à l'hydrazine à excès. Il se forme ainsi transitoirement le composé

$$CH^3 - C \equiv C - CH = N - NH^2$$ (*butinalhydrazine*).

Dans une deuxième phase, cette butinalhydrazine s'isomérise pour donner le méthylpyrazol. J'ai pu vérifier ultérieurement la réalité de cette transformation (*voir* Chap. III) : elle correspond précisément à la décomposition apparente observée au cours de la préparation [1].

---

[1] J'ai constaté incidemment que l'aldéhyde bibromobutyrique, réagissant sur l'hydrazine en excès, se comporte exactement comme l'aldéhyde bromocrotonique : il suffit de faire réagir 1^{mol} d'aldéhyde sur un peu plus de 3^{mol} d'hydrazine. En opérant sensiblement comme ci-dessus, on obtient encore le 5-méthylpyrazol; c'est peut-être actuellement le procédé le plus simple pour préparer ce corps. En appliquant la même méthode au dibromure d'acroléine, Lespieau a récemment préparé le pyrazol (*Comptes rendus*, t. CLIII, 1911, p. 951).

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE α-BROMOCROTONIQUE AVEC LA PHÉNYLHYDRAZINE.

I. *Phénylhydrazone α-bromocrotonique*

$$CH^3 - CH = CBr - CH = N - NHC^6H^5.$$

L'addition de phénylhydrazine à une solution alcoolique ou éthérée d'aldéhyde α-bromocrotonique produit presque instantanément un précipité cristallin, mais le produit ainsi obtenu est extrêmement altérable. Je n'ai réussi à isoler la phénylhydrazone qu'en opérant en milieu acide : on ajoute une solution aqueuse de chlorhydrate de phénylhydrazine (1^{mol}) à une solution aqueuse contenant un léger excès ($1^{mol},1$) d'aldéhyde bromocrotonique (l'aldéhyde étant très peu soluble, il faut beaucoup d'eau et une agitation préalable assez longue pour obtenir cette solution). Il se produit immédiatement un dépôt cristallin, très ténu, à peu près blanc : on le recueille et on le fait dissoudre dans un peu d'alcool tiède ; par refroidissement on obtient des lamelles sensiblement incolores après deux ou trois cristallisations. Elles fondent en se décomposant vers 125° (au bloc Maquenne).

Analyses.

I. $0^g,2678$ de substance ont donné $0^g,2102$ AgBr.
II. $0^g,2246$ » $22^{cm^3},9$ d'azote humide à 19°,4 et sous 752^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{10}H^{11}BrN^2$.
Br...........	33,39		33,47
N...........	»	11,52	11,71

Cette phénylhydrazone est très instable : elle brunit spontanément à froid en quelques jours, et fréquemment

sa solution alcoolique se colore fortement quand on la chauffe ou qu'on essaie de la concentrer. Ayant constaté que c'est surtout en présence de substances alcalines qu'elle s'altère, j'ai essayé, dans une expérience, d'ajouter à une de ses solutions alcooliques que je voulais concentrer une goutte d'acide chlorhydrique : j'ai constaté alors la formation à chaud d'une très belle et très intense coloration vert émeraude. Cette coloration se détruit à l'ébullition avec formation de produits bruns.

II. *Action de la phénylhydrazine en excès.* — Si l'on chauffe au bain-marie, au réfrigérant ascendant, un mélange de 25^g d'acétal bromocrotonique (1^{mol}), 35^g de phénylhydrazine (3^{mol}), 100^g d'eau et assez d'alcool pour avoir à froid un mélange homogène, ce mélange prend rapidement une teinte orangée foncée, puis se trouble et dépose une huile fortement colorée. Par refroidissement, la quantité de cette huile augmente, puis, au bout d'un temps variable (1 ou 2 jours) celle-ci cristallise [1]. Les cristaux sont exprimés pour éliminer une petite quantité de produits visqueux, puis purifiés par des cristallisations dans l'éther de pétrole : on obtient ainsi des prismes orangés très nets, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et la benzine, fondant à 117°-119° mais ne recristallisant par refroidissement qu'avec une extrême lenteur. Ces cristaux ont fréquemment une coloration superficielle violacée assez nette.

Les analyses de ce composé montrent qu'il ne contient pas de brome ; elles concordent avec la formule $C^{16}H^{18}N^4$:

---

[1] L'eau mère concentrée donne d'abord une petite quantité de produits huileux puis, par refroidissement, une abondante cristallisation de lamelles de bromhydrate de phénylhydrazine conformément à l'explication de la réaction actuelle donnée au début du Chapitre.

Analyses.

I. $0^g,3165$ de substance ont donné $0^g,1947$ H^2O et $0^g,8376$ CO^2.
II. $0^g,1814$ » $33^{cm^3},2$ d'azote humide à $19°,4$ et sous 759^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{16}H^{18}N^4$.
C	72,16		72,18
H	6,82		6,76
N	»	20,87	21,05

On obtient un corps identique au précédent en faisant agir la phénylhydrazine (2^{mol}) sur la phénylhydrazone bromocrotonique (1^{mol}) préparée antérieurement : à 1^{mol} de phénylhydrazone en solution hydroalcoolique, on ajoute 2^{mol} de phénylhydrazine, et l'on chauffe au bain-marie. Le mélange, primitivement à peu près incolore, jaunit très rapidement, puis se trouble et dépose une huile brune qui cristallise par refroidissement. Les cristaux obtenus, recristallisés dans l'éther de pétrole, sont identiques au corps obtenu dans la préparation précédente; le liquide hydro-alcoolique peu coloré, dont l'huile précédente s'est séparée, donne par évaporation, du bromhydrate de phénylhydrazine.

Les divers essais entrepris pour vérifier la constitution admise au début de ce Chapitre pour le composé orangé précédent ont échoué. Incidemment, j'ai constaté qu'une trace de ce corps se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré en donnant une coloration très foncée [1]

[1] La teinte dépend de la dilution et de l'épaisseur. Ainsi, lorsque dans un tube à essai le liquide est presque opaque, il est rouge violacé par transparence; si l'on agite, la couche mince qui mouille les parois supérieures est verdâtre. Les sels chromiques présentent des phénomènes analogues.

virant au carmin par addition d'une goutte d'acide azotique; ces colorations sont détruites par l'eau.

III. *Action de la potasse sur la phénylhydrazone bromocrotonique. Obtention du 1-phényl-5-méthylpyrazol*

$$\begin{array}{l} CH^3 - C = CH \\ \qquad\quad | \qquad | \\ \qquad\quad N \quad CH \\ C^6H^5 / \quad \backslash \;\; // \\ \qquad\qquad\; N \end{array}$$

A 1^{mol} de phénylhydrazone bromocrotonique on ajoute peu à peu à froid 1^{mol} de potasse, les deux corps étant en solution alcoolique. Le mélange s'échauffe et dépose du bromure de potassium; au bout de 24 heures on termine en chauffant 30 minutes au bain-marie, puis on sépare le bromure de potassium et on chasse l'alcool. Il reste alors un liquide jaune brun qui semble se décomposer dans une première distillation; le produit recueilli, redistillé, passe en majeure partie de 250° à 255° sous la pression ordinaire. J'ai identifié ce corps avec le 1-phényl-5-méthylpyrazol par les réactions suivantes :

1° Une goutte, additionnée d'alcool et d'un fragment de sodium, puis d'acide chlorhydrique et de bichromate de potasse, donne une coloration carminée intense (réaction des pyrazolines).

2° Avec le chlorure de platine, il donne un sel double fondant en se décomposant à 198°-199° (au bloc Maquenne) conformément au résultat établi par Stœrmer et Martinsen [1].

3° Le mélange de 1^{mol} du corps et d'un peu plus de 1^{mol} d'iodure d'éthyle, chauffé quelques heures à 100° en tube scellé, donne par refroidissement une masse cristalline brune qu'on lave à l'éther puis qu'on dissout dans l'alcool; par addition d'éther à cette solution, on précipite

---

(1) STŒRMER et MARTINSEN, *Lieb. Ann.*, t. CCCLII, 1907, p. 333.

de très petites aiguilles incolores d'un composé fondant à 207°. C'est l'iodéthylate $C^{10}H^{10}N^2, C^2H^5I$, décrit par Claisen et Roosen [1] (indiqué fondant à 208°).

4° Le corps, oxydé en solution alcaline par le permanganate de potasse, suivant les indications des auteurs précédents, a bien donné l'acide 1-phénylpyrazol-5-carbonique fondant à 183°.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE α-BROMOCROTONIQUE AVEC L'URÉTHANE.

Si l'on agite une solution aqueuse d'uréthane, acidulée par de l'acide chlorhydrique, avec de l'acétal ou de l'aldéhyde bromocrotonique, ou encore si l'on abandonne les corps précédents en solution hydro-alcoolique ou éthérée, on constate dans tous les cas qu'il se forme peu à peu un dérivé solide blanc. Mais il a été impossible de préciser les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir une réaction rapide et totale ; dans la plupart des cas la réaction se poursuit très lentement, si bien que le mélange abandonné à lui-même dépose encore après plusieurs mois des quantités notables du produit de condensation.

Ce produit est d'ailleurs facilement purifié par des cristallisations dans l'alcool ; on obtient ainsi une poudre blanche cristalline, insoluble dans l'eau, fondant à 124°-125° sans décomposition et se conservant sans altération.

Des analyses et une cryoscopie s'accordent avec la formule $C^{13}H^{24}O^6BrN^3$.

Analyses.

I. 0g,2577 de substance ont donné 0g,1534 H^2O et 0g,3780 CO^2.
II. 0g,3341 » » 0g,1569 AgBr.
III. 0g,2538 » » 23cm³,9 d'azote humide à 20°,6 et sous 760mm.

[1] CLAISEN et ROOSEN, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXVIII, 1893, p. 291.

D'où, en centièmes,

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Trouvé. III.	Calculé pour $C^{13}H^{24}O^{6}BrN^{3}$.
H...........	6,61			6,03
C...........	40,00			39,19
Br...........		19,96		20,10
N...........			10,69	10,55

Cryoscopie.

Acide acétique........................	$19^{g},5$
Substance employée....................	$1^{g},735$
Abaissement observé...................	$0^{\circ},86$

D'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{24}O^{6}BrN^{3}$.
Poids moléculaire........	403	398

CHAPITRE III.

Étude de l'aldéhyde tétrolique.

$CH^{3}—C\equiv C—CHO$ (2-butinal).

J'ai préparé l'aldéhyde tétrolique par hydrolyse de son acétal : comme dans le cas de l'aldéhyde propargylique, c'est une opération pénible. La principale difficulté est l'entraînement mutuel de l'aldéhyde et de l'alcool; aussi le rendement obtenu est-il très inférieur à celui qui a été indiqué dans la préparation des aldéhydes amyl-, hexyl- et phénylpropargyliques dont les points d'ébullition sont bien plus élevés. Heureusement, la plupart des dérivés de l'aldéhyde peuvent s'obtenir à partir de l'acétal, sans isoler l'aldéhyde ; il semble même que cette méthode soit souvent préférable, car l'aldéhyde libre réagit fréquemment avec une violence difficile à modérer.

Les aldéhydes acétyléniques déjà connues ont fait l'objet de travaux assez nombreux ([1]). Je n'ai pas repris dans le cas de l'aldéhyde tétrolique toutes les réactions étudiées sur les homologues; je me suis borné à l'étude des réactions qui caractérisent le mieux le type R — C ≡ C — CHO, c'est-à-dire la coexistence d'une fonction aldéhydique et d'une fonction acétylénique contiguës; j'ai pu, dans plusieurs cas, préciser le mécanisme de ces réactions :

1° L'aldéhyde tétrolique, suivant une réaction commune à toutes les autres aldéhydes acétyléniques, est décomposée immédiatement par les alcalis en allylène et formiate alcalin :

$$CH^3 - C \equiv C - CHO + KOH = CH^3 - C \equiv CH + HCOOK.$$

2° Le terme final de l'action de l'hydroxylamine sur les aldéhydes acétyléniques est un isoxazol dont la formation est vraisemblablement précédée de celle d'une oxime; une telle oxime avait pu être isolée, en effet, dans le cas de l'aldéhyde phénylpropargylique ([2]).

A partir de l'aldéhyde tétrolique, j'ai pu moi-même isoler l'oxime :

$$CH^3 - C \equiv C - CH = N - OH$$

et montrer que celle-ci se transforme lentement à froid, rapidement à chaud, et surtout par distillation avec de

---

([1]) En dehors des articles de Claisen et de Moureu et Delange cités dans l'Introduction, j'ai consulté pour plus de détails les travaux suivants des élèves de Claisen : LÉVY, *Inaugural Dissertation*, Münich, 1897. — STREITWOLF, *Inaugural Dissertation*, Kiel, 1904. — DRIESSEN, *Inaugural Dissertation*, Kiel, 1898. — LIESKE, *Inaugural Dissertation*, Kiel, 1903. — PELTZ, *Inaugural Dissertation*, Kiel, 1902. — RUDER, *Inaugural Dissertation*, Kiel, 1904. — WEIGAND, *Inaugural Dissertation*, Kiel, 1902. — HOENNICKE, *Inaugural Dissertation*, Kiel, 1905. — GERHARDT, *Inaugural Dissertation*, Bonn, 1910.

([2]) DRIESSEN, WEIGAND, *oc. cit.*

l'eau, et α-méthylisoxazol (¹) :

$$\begin{array}{c} CH^3 - C = CH \\ \quad | \qquad | \\ \quad O \quad CH \\ \quad \diagdown \; /\!\!/ \\ \quad N \end{array}$$

3° Les résultats obtenus antérieurement dans l'action de l'hydrazine sur les aldéhydes acétyléniques ont été variables. Tandis que l'aldéhyde propargylique a donné directement le pyrazol (²) :

$$\begin{array}{c} CH = CH \\ | \qquad | \\ NH \quad CH \\ \diagdown \; /\!\!/ \\ N \end{array}$$

l'aldéhyde phénylpropiolique n'a donné que l'azine (³) :

$$C^6H^5 - C \equiv C - CH = N - N = CH - C \equiv C - C^6H^5.$$

Quant aux aldéhydes amyl- et hexylpropioliques, elles n'ont donné aucun produit défini.

A partir de l'aldéhyde tétrolique, j'ai pu préparer d'abord un dérivé hydrazinique, la 2-butinalhydrazine :

$$CH^3 - C \equiv C - CH = N - NH^2.$$

Celle-ci, réagissant sur une nouvelle molécule d'aldéhyde, a donné l'azine :

$$CH^3 - C \equiv C - CH = N - N = CH - C \equiv C - CH^3.$$

D'autre part, la butinalhydrazine s'isomérise à chaud, sous l'influence d'une trace de potasse, et donne alors

(¹) CLAISEN (*Ber.*, t. XLIV, 1911, p. 1161) est arrivé à des résultats identiques; il provoque l'isomérisation instantanée de l'oxime en méthylisoxazol par l'action des alcalis.

(²) STREITWOLF, *loc. cit.*

(³) DRIESSEN, *loc. cit.*

le 5-méthylpyrazol :

$$\begin{array}{l} CH^3 - C = CH \\ \quad\quad | \quad\;\; | \\ \quad\quad NH \;\; CH \\ \quad\quad\quad \diagdown\!\!\diagup\!\!\!\diagup \\ \quad\quad\quad\; N \end{array}$$

Enfin, la butinalhydrazine, comme tous les dérivés hydraziniques $R - CH = N - NH^2$ étudiés par Curtius et Pflug ([1]), se condense avec l'isosulfocyanate de phényle pour donner la phénylthiosemicarbazone tétrolique :

$$C^6H^5 - NH - CS - NH - N = CH - C \equiv C - CH^3.$$

4° L'action de la phénylhydrazine a seulement été étudiée sur les aldéhydes propargylique et phénylpropargylique : tandis que la première a conduit au 1-phénylpyrazol ([2]), la seconde a donné une phénylhydrazone, sous deux formes stéréoisomères ([3]).

L'aldéhyde tétrolique se comporte exactement comme son homologue inférieur et donne le 1-phényl-5-méthylpyrazol :

$$\begin{array}{l} \quad\quad CH^3 - C = CH \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad\;\; N \quad CH \\ C^6H^5 \diagup \quad \diagdown\!\!\diagup\!\!\!\diagup \\ \quad\quad\quad\quad\quad\; N \end{array}$$

Bien que la formation de ce corps soit très vraisemblablement précédée de celle d'une phénylhydrazone, celle-ci n'a pu être isolée.

5° La semicarbazide a donné des produits de condensation avec les diverses aldéhydes acétyléniques connues, mais la constitution des dérivés obtenus ne semble pas clairement établie dans tous les cas. Ainsi, tandis que l'aldéhyde propargylique donne probablement la semicar-

(1) Curtius et Pflug, *J. Pr.*, 2e série, t. XLIV, p. 537.

(2) Streitwolf, *loc. cit.*

(3) Driessen, Lieske, *loc. cit.*

bazone normale ([1]), Moureu et Delange admettent, pour des dérivés obtenus à partir des trois autres aldéhydes, une constitution cyclique ([2]) :

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad R - C = CH \\
\qquad\qquad\qquad\;\; | \quad\;\; | \\
\qquad\qquad\qquad\;\; N \quad CH \\
NH^2 - CO \diagup \;\; \diagdown \, \diagup\!\!\diagup \\
\qquad\qquad\qquad\quad\;\; N
\end{array}
$$

Dans le cas de l'aldéhyde tétrolique, j'ai d'abord obtenu sans difficulté la semicarbazone normale :

$$CH^3 - C \equiv C - CH = N - NH - CO - NH^2$$

régénérant l'aldéhyde par ébullition avec un acide dilué.

Mais ultérieurement, ayant préparé d'autre part (Chap. IV) l'isomère cyclique :

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad CH^3 - C = CH \\
\qquad\qquad\qquad\quad\; | \quad\;\; | \\
\qquad\qquad\qquad\quad\; N \quad CH \\
NH^2 - CO \diagup \;\; \diagdown \, \diagup\!\!\diagup \\
\qquad\qquad\qquad\quad\;\; N
\end{array}
$$

j'ai pensé qu'il devait être possible d'arriver à ce dernier corps en partant de la semicarbazone précédente : j'y suis en effet parvenu en traitant la semicarbazone tétrolique par la potasse aqueuse. Donc, dans les trois cas de l'oxime, de la semicarbazone et du dérivé hydrazinique, la potasse provoque des fermetures de chaînes analogues.

---

(1) Peltz, *loc. cit.*

(2) Moureu et Delange (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXI, 1904, p. 1337.

Le produit de condensation de l'aldéhyde phénylpropiolique et de la semicarbazide, obtenu en 1904 par Moureu et Delange, avait déjà été préparé en 1898 par Driessen dans des conditions à peu près identiques. Bien que les points de fusion indiqués (130° par Driessen; 137°-138° au bloc Maquenne, et décomposition dès 125° du tube capillaire par Moureu et Delange) soient un peu différents, il est vraisemblable que ces produits sont identiques.

6° L'action de l'uréthane sur les aldéhydes acétyléniques n'avait pas été essayée antérieurement. J'ai obtenu ainsi très facilement un dérivé très stable, fondant sans décomposition, et permettant de caractériser aisément l'aldéhyde tétrolique. Sa constitution est :

$$CH^3 - C \equiv C - CH \begin{cases} NH\,CO^2\,C^2\,H^5 \\ NH\,CO^2\,C^2\,H^5 \end{cases}$$

L'urée se condense aussi avec l'aldéhyde tétrolique, mais pour donner un dérivé complexe.

7° L'action de l'aniline et des bases homologues sur les aldéhydes propargylique et phénylpropargylique a fait l'objet de travaux assez étendus. Le résultat de ces recherches est qu'avec l'aniline par exemple on peut obtenir deux sortes de dérivés :

1° Par combinaison de l'aldéhyde avec l'aniline, molécule à molécule, on peut obtenir un anilide [1]

$$R - C \equiv C - CH = N - C^6H^5.$$

Les dérivés de ce genre sont d'ailleurs très altérables.

2° En opérant au contraire en présence d'un excès de chlorhydrate d'aniline, on obtient facilement [2] des dérivés très stables colorés en jaune orangé, pour lesquels on a admis la constitution suivante :

$$\left(\begin{array}{l} R - C = CH - CH = N - C^6H^5 \\ \quad\;\, | \\ \quad NH - C^6H^5 \end{array} \right), HCl.$$

Ces dérivés sont donc des sels. Les bases correspondantes ont pu être isolées; on peut les considérer comme les dianilides de l'aldéhyde-cétone $R - CO - CH^2 - CHO$ sous sa forme énolique $R - C(OH) = CH - CHO$.

---

(1) Driessen, Peltz, Lieske, *loc. cit.*

(2) Peltz, Lieske, *loc. cit.*

Il a été impossible, à partir de l'aldéhyde tétrolique, d'obtenir avec l'aniline un dérivé du premier type. Mais j'ai préparé aisément le dérivé

$$\left(\begin{array}{l}CH^3 - \underset{\displaystyle NH - C^6H^5}{\underset{|}{C}} = CH - CH = N - C^6H^5\end{array}\right), HCl$$

bien cristallisé et coloré en jaune orangé comme ses homologues.

PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE.

L'hydrolyse de l'acétal tétrolique par les acides étendus est facile à constater, même à froid : il suffit d'agiter quelques instants un peu d'acétal avec de l'eau acidulée pour percevoir l'odeur piquante de l'aldéhyde tétrolique. D'autre part, à froid, l'hydrolyse ne semble pas être complète, à moins d'opérer en présence de beaucoup d'eau acidulée, ce qui rendrait l'extraction ultérieure de l'aldéhyde presque impossible; on est ainsi conduit à opérer à chaud. On constate alors qu'il apparaît des produits de polymérisation colorés; après divers essais on a cru reconnaître que ces produits étaient moins abondants quand on emploie pour l'hydrolyse l'acide oxalique, et l'on s'est arrêté au mode opératoire suivant :

A une solution de 20^g d'acide oxalique cristallisé dans 200^g d'eau, chauffée au bain-marie vers 60°, on ajoute 50^g d'acétal tétrolique. Le ballon contenant le mélange, surmonté d'un long tube de verre mince formant réfrigérant, est agité énergiquement dans le bain-marie; au bout de 15 minutes environ, l'acétal est dissous et le mélange est légèrement coloré en jaune. On distille alors, et l'on recueille 50^{cm^3} environ de liquide; cette solution hydro-alcoolique d'aldéhyde est extraite à l'éther, et la solution éthérée est séchée au sulfate de soude. On chasse ensuite la majeure partie de l'éther sous la pression normale, puis

on fractionne le résidu sous pression réduite, le réfrigérant employé étant un serpentin de verre mince plongé dans un mélange de glace et de sel, de même que le ballon où l'on recueille les produits condensés. On recueille ainsi une première fraction bouillant au-dessous de 20° sous 15^{mm} environ, une deuxième bouillant de 20° à 30° (majeure partie 21°-23°) et une troisième bouillant principalement de 60° à 70°.

La première fraction contient surtout de l'alcool, la troisième de l'acétal non hydrolysé; la deuxième fraction contient l'aldéhyde; on la fractionne de nouveau, cette fois sous la pression ordinaire, ce qui donne encore un peu d'alcool et ensuite un liquide bouillant de 100° à 110° qui constitue l'aldéhyde tétrolique brute (rendement 8^g à 9^g, soit 35 pour 100 environ du rendement théorique). Pour obtenir l'aldéhyde aussi pure que possible, on réunit le produit brut (100°-110°) de plusieurs opérations semblables à la précédente, on le fractionne encore à plusieurs reprises, et l'on termine en distillant le produit final sous pression réduite après l'avoir laissé en contact 24 heures avec du chlorure de calcium anhydre pulvérisé. On obtient ainsi un liquide incolore, mobile, d'odeur extrêmement irritante, bouillant à 106°,5-107° sous la pression ordinaire et à 27°-28° sous 34^{mm}, cristallisant facilement dans la neige carbonique en aiguilles fondant ensuite à —26°.

L'aldéhyde tétrolique est un peu soluble dans l'eau.

$$d_{0^\circ}^{0^\circ} = 0{,}944, \qquad d_{17^\circ}^{0^\circ} = 0{,}9265, \qquad n_{17^\circ}^{D} = 1{,}4467.$$

Elle se conserve sans autre altération qu'une légère coloration jaune qui ne tarde pas à se produire, mais n'augmente plus avec le temps [1].

---

(1) Dans son récent travail déjà cité, Claisen (*Ber.*, t. XLIV, 1911, p. 1161) n'a pas isolé l'aldéhyde tétrolique pure; il donne comme point d'ébullition 103°-110°.



Analyse.

0g,3471 de substance ont donné 0g,1920 H^2O et 0g,8910 CO^2.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C^4H^4O.
C	70,00	70,58
H	6,14	5,88

Malgré plusieurs essais de purifications nouvelles, les nombres obtenus dans de nouvelles analyses sont restés, à quelques millièmes près, identiques aux précédents. En dehors de la difficulté de combustion complète fréquemment observée chez les composés acétyléniques, cela pourrait provenir aussi de la présence d'une petite quantité d'alcool dans l'aldéhyde [1].

Remarques. — I. Dans la préparation précédente, la première distillation, sous pression réduite, est évidemment une cause de perte notable. Mais si l'on cherche à faire sous la pression ordinaire ce premier fractionnement, il se forme pendant l'opération une quantité de produits résineux qui représente une perte encore plus grande.

II. La principale difficulté rencontrée dans l'isolement de l'aldéhyde est la séparation de ce corps et de l'alcool; on peut avoir un peu plus rapidement un produit à peu près pur, mais avec un rendement moins bon, en diluant d'eau la solution hydro-alcoolique d'aldéhyde obtenue par distillation de l'acétal avec l'acide oxalique : on provoque ainsi la séparation d'une couche plus légère qui, après dessiccation, donne par une ou deux distillations un produit bouillant bien.

---

(1) On peut observer, à ce sujet, que ni Claisen ni ses élèves n'ont publié aucun nombre d'analyse pour l'aldéhyde propargylique, ni récemment pour l'aldéhyde tétrolique.

III. L'élimination de l'alcool semble *a priori* devoir s'obtenir facilement par l'action du chlorure de calcium. Or, si l'on ajoute du chlorure de calcium au mélange d'alcool et d'aldéhyde (obtenu à la suite de l'extraction à l'éther) on constate un échauffement très notable; la masse pâteuse obtenue ne dégage ensuite dans la distillation sous pression réduite qu'une faible quantité d'aldéhyde, et si l'on traite par l'eau le résidu, on en extrait finalement une quantité assez considérable d'acétal. Il semble donc que, sous l'action du déshydratant, il y ait eu recombinaison de l'alcool avec l'aldéhyde primitivement libre. On ne peut donc faire agir le chlorure de calcium que lorsque la plus grande partie de l'alcool est déjà éliminée.

L'aldéhyde tétrolique colore le réactif de Schiff et donne nettement la réaction colorée de Fischer-Penzoldt [1]. Elle réduit lentement à froid, rapidement à chaud, le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling.

Elle s'oxyde d'ailleurs assez rapidement à l'air, comme l'aldéhyde crotonique : de petites quantités d'aldéhyde, abandonnées au fond de tubes à essais ouverts (ou en général de vases assez profonds pour éviter une évaporation trop rapide) se transforment peu à peu (en 2 ou 3 jours) en un magma cristallin qu'on purifie par cristallisation dans un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole. On obtient ainsi des aiguilles incolores fondant à 76°-77°, solubles avec effervescence dans les carbonates alcalins et décolorant le brome : le corps obtenu est donc très vraisemblablement, comme on pouvait s'y attendre, l'acide tétrolique.

Combinaison bisulfitique C^4H^4O, SO^3HNa. — L'al-

---

(1) Coloration rouge vif d'une solution d'acide diazobenzène-sulfonique en présence d'amalgame de sodium.

déhyde tétrolique se combine au bisulfite de soude avec un dégagement de chaleur très notable. Mais pour isoler la combinaison bisulfitique, il faut employer une solution très concentrée de bisulfite récemment préparée, qu'on mélange à l'aldéhyde à raison de 2^{vol} de bisulfite pour 1^{vol} d'aldéhyde. Le mélange, refroidi dans la glace, ne tarde pas à cristalliser; on essore les cristaux, qui sont incolores, on les lave avec un peu d'eau alcoolisée additionnée d'un peu d'aldéhyde, puis on les dessèche à froid dans le vide. Chauffés, ils jaunissent, puis ils se décomposent en répandant l'odeur de l'aldéhyde.

Analyse.

$0^g,4429$ de substance ont donné $0^g,1815$ SO^4Na^2.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C^4H^4O, SO^3HNa.
Na............	13,27	13,37

Cette combinaison bisulfitique est très soluble dans l'eau. Elle peut être recristallisée à chaud dans l'alcool, mais comme une partie se dissocie alors en donnant du bisulfite de soude insoluble dans l'alcool, le produit recristallisé est moins pur que le produit brut.

Décomposition de l'aldéhyde tétrolique par les solutions alcalines. — Cette décomposition, qui est une propriété générale des aldéhydes acétyléniques, s'observe avec la plus grande facilité dans le cas de l'aldéhyde tétrolique; même à froid on constate que, si l'on ajoute à un peu d'aldéhyde une solution de potasse, l'odeur piquante disparaît rapidement et si l'on chauffe il se dégage un gaz qui précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal : c'est de l'allylène. Quant à la solution alcaline résiduelle, on y caractérise aisément un formiate; la décomposition se fait donc bien suivant l'équation :

$$CH^3-C\equiv C-CHO+KOH=CH^3-C\equiv CH+HCOOK.$$

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE AVEC L'HYDROXYLAMINE.

I. *Oxime tétrolique* $CH^3-C\equiv C-CH=N-OH$.

20g d'acétal tétrolique sont agités énergiquement avec une solution de 10g,5 de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 90g d'eau bien froide. Il est indispensable d'éviter tout échauffement pendant l'opération; et pour cela on plonge fréquemment dans la glace le vase contenant le mélange. Au bout d'un quart d'heure environ, l'acétal est entièrement dissous, on abandonne alors le mélange plongé dans l'eau glacée : il s'y précipite bientôt de fines aiguilles incolores [1]. Ces cristaux sont recueillis; l'eau-mère, extraite à l'éther, donne encore une petite quantité de cristaux qu'on réunit aux précédents, et le tout est séché rapidement sur une plaque de porcelaine poreuse. (Rendement : 11g,5, théorie : 11g,7). L'oxime brute ainsi obtenue est ensuite recristallisée dans la benzine ou l'éther de pétrole; elle se dépose par refroidissement en aiguilles incolores, très fines, pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur. Elle est inodore, se sublime nettement vers 100°, fond à 108°-109° et se décompose brusquement quelques degrés plus haut.

Analyse.

0g,1941 de substance ont donné 29^{cm^3} d'azote humide à 21° et sous 756^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C^4H^5ON.
N...............	16,89	16,86

(1) On peut remarquer, comme on l'a déjà constaté pour l'aldéhyde bromocrotonique, qu'il est inutile de mettre en liberté l'hydroxylamine par une substance alcaline: l'oxime se forme à froid en liqueur acide. Il en sera de même de la plupart des autres dérivés étudiés.

Ce dosage présente quelques difficultés, dues à la facile transformation de l'oxime en méthylisoxazol volatil. Dans l'analyse précédente, on a supprimé cette cause d'erreur en enfermant l'oxime dans une ampoule en verre mince scellée; un agitateur passant dans le bouchon du tube à combustion pouvait être poussé de quelques millimètres vers l'intérieur de façon à briser l'ampoule, mais seulement après que tout l'air de l'appareil avait été éliminé, et qu'une bonne partie de l'oxyde de cuivre placé en avant de la matière était portée au rouge (1).

II. *Isomérisation de l'oxime tétrolique.*

α-méthylisoxazol

$$\begin{array}{ccc} CH^3 - C & = & CH \\ | & & | \\ O & & CH \\ & \diagdown\!\!\diagup\!\!\diagup & \\ & N & \end{array}$$

L'oxime tétrolique est instable; conservée à froid, en vase clos, elle ne tarde pas à se liquéfier partiellement en même temps qu'elle prend une odeur spéciale, aromatique et pyridique à la fois. Cette même odeur se manifeste dans la décomposition brusque de l'oxime par la chaleur, ou encore lorsqu'on fait bouillir l'oxime avec de l'eau; on a facilement identifié le produit odorant obtenu avec l'α-méthylisoxazol décrit par Claisen (2).

Si, par exemple, on distille l'oxime avec de l'eau, les vapeurs condensées donnent un liquide qui se sépare en deux couches; l'inférieure, séchée sur le sulfate de soude, puis distillée, bout presque entièrement à 121°-122°;

(1) Claisen (*Ber.*, t. XLIV, 1911, p. 1161) a obtenu l'oxime tétrolique par un mode opératoire à peu près identique au précédent; il donne 103° comme point de fusion et a observé la même difficulté que ci-dessus dans le dosage d'azote.

(2) CLAISEN, *Ber.*, t. XLII, 1909, p. 65.

c'est le méthylisoxazol pur, sur lequel on a vérifié, suivant les données de Claisen, les propriétés suivantes :

1° Le corps obtenu, agité avec une solution concentrée de chlorure de cadmium, donne un abondant précipité cristallin (aiguilles). Ce dérivé ($C^4H^5ON, CdCl^2$) est facilement dissocié par la chaleur.

2° Le corps obtenu ($0^g,5$) chauffé quelques instants au bain-marie, en solution hydro-alcoolique, avec du chlorure de platine (1^g) donne bientôt un précipité cristallin grenu d'un beau jaune $2C^4H^5ON, PtCl^4$ se décomposant vers 210°.

3° Le corps obtenu se dissout peu à peu à chaud dans une solution de potasse, l'odeur primitive disparaissant en même temps. On obtient un résultat semblable en traitant le corps par la quantité calculée d'éthylate de soude en solution alcoolique; dans les deux cas, il s'est formé un dérivé alcalin de la cyanacétone (¹) par une nouvelle isomérisation du méthylisoxazol :

$$\begin{array}{l} CH^3 - \underset{\begin{array}{c}|\\ O\end{array}}{C} = \underset{\begin{array}{c}|\\ CH\end{array}}{CH} \\ \qquad O \diagdown \!\!\diagup\!\!\!\diagup N \end{array} + KOH = CH^3 - C(OK) = CH - CN + H^2O.$$

En traitant par la quantité théorique de chlorhydrate d'aniline la solution aqueuse ou alcoolique du dérivé alcalin précédent, on obtient en effet facilement l'anilide de la cyanacétone, qui cristallise en aiguilles incolores fondant à 113°.

Pour préparer l'α-méthylisoxazol à partir de l'acétal tétrolique, il est d'ailleurs inutile d'isoler l'oxime : il suffit de mélanger l'acétal (1^{mol}) avec une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine (1^{mol}) et

(¹) Dans le second cas, on peut isoler le dérivé sodé en le précipitant par l'éther de sa solution alcoolique.



d'agiter, sans refroidir, jusqu'à dissolution complète de l'acétal. On distille ensuite, ce qui donne une solution hydro-alcoolique de méthylisoxazol à laquelle on ajoute un égal volume d'une solution concentrée de chlorure de cadmium (¹) : il se produit bientôt une abondante cristallisation de sel double $C^4H^5ON, CdCl^2$.

Au bout de quelques heures, on sépare ce sel, on le sèche à froid de façon à éliminer l'alcool qu'il retient par interposition, puis on le décompose par distillation avec l'eau : le méthylisoxazol, assez peu soluble dans l'eau pure, forme la couche inférieure du mélange condensé. A partir de 10^g d'acétal tétrolique on a ainsi obtenu $5^g,1$ de méthylisoxazol (théoriquement $5^g,8$, donc 88 pour 100 du rendement théorique).

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE AVEC L'HYDRAZINE.

I. 2-*butinalhydrazine* $CH^3-C\equiv C-CH=N-NH^2$.

On verse goutte à goutte 7^g (1^{mol}) d'aldéhyde tétrolique dans une solution de 7^g ($1^{mol},25$ environ) d'hydrate d'hydrazine dans 25^{cm^3} d'alcool, cette solution étant refroidie dans un mélange de glace et de sel, et agitée continuellement.

L'odeur de l'aldéhyde disparaît immédiatement; quand l'addition est terminée, on dessèche au sulfate de soude la solution alcoolique limpide obtenue, puis on la fractionne sous pression réduite. Après le départ du dissolvant on recueille, de 60° à 70° sous 15^{mm}, un liquide incolore; une nouvelle distillation permet de préciser son point d'ébullition à 63°-65° sous 15^{mm}. Ce liquide, un peu huileux, a une odeur très faible; il est miscible à l'eau, l'alcool, l'éther.

$$d^{0°}_{18°,5} = 0,9768, \qquad n^{D}_{18°,5} = 1,530.$$

(¹) Poids égaux d'eau et de chlorure de cadmium cristallisé.

Sous la pression ordinaire, il bout vers 170°, mais avec un commencement d'altération. Il jaunit un peu avec le temps.

Analyses.

I. $0^g,2751$ de substance ont donné $0^g,1909$ H^2O et $0^g,5903$ CO^2.

II. $0^g,1689$ » $50^{cm^3},6$ d'azote humide à $17°,6$ et sous 754^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^4H^6N^2$.
C	58,52	»	58,53
H	7,71	»	7,32
N	»	34,23	34,14

La butinalhydrazine réduit la liqueur de Fehling, lentement à froid, rapidement à chaud. Si l'on mélange deux solutions benzéniques de butinalhydrazine et d'acide picrique, on obtient un abondant précipité pulvérulent jaune. Ayant essayé de purifier ce dérivé on a constaté qu'il se dissout dans l'alcool chaud et donne, par refroidissement, de belles aiguilles orangées, mais l'analyse a montré que ces aiguilles étaient du picrate d'hydrazine : le picrate primitif a donc vraisemblablement été décomposé.

II. 2-*butinalazine*

$$CH^3 - C \equiv C - CH = N - N = CH - C \equiv C - CH^3.$$

Si à $1^g,6$ (1^{mol}) de butinalhydrazine diluée dans l'éther on ajoute $1^g,4$ (1^{mol}) d'aldéhyde tétrolique, on constate que le mélange s'échauffe et prend rapidement une coloration jaune. Par évaporation on obtient une masse cristalline qu'on redissout dans l'alcool chaud : par refroi-

dissement on obtient des aiguilles d'un jaune brillant fondant à 123°-124°. La réaction est quantitative.

Analyse.

$0^g,1290$ de substance ont donné $23^{cm^3},55$ d'azote humide à 15°,4 et sous 761^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^8N^2$.
N	21,26	21,21

III. *Condensation de la 2-butinalhydrazine avec l'isosulfocyanate de phényle. Phénylthiosemicarbazone tétrolique*

$$C^6H^5 - NH - CS - NH - N = CH - C \equiv C - CH^3.$$

Le mélange équimoléculaire de butinalhydrazine et d'isosulfocyanate de phényle noircit très rapidement à chaud et se fransforme en produits goudronneux. Mais le même mélange, abandonné quelques jours à froid, en vase clos, cristallise peu à peu complètement; le produit brut ainsi obtenu est un peu jaunâtre. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool ou dans un mélange d'alcool et d'éther; on obtient ainsi des cristaux grenus à peu près incolores, jaunissant un peu à la longue, et fondant en se décomposant à 114°-116°.

Analyse.

$0^g,1478$ de substance ont donné $24^{cm^3},4$ d'azote humide 14°,8 et sous 760^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{11}N^3S$.
N	19,27	19,35

IV. *Isomérisation de la butinalhydrazine.*

5-méthylpyrazol

$$\begin{array}{ccc} CH^3 - C & = & CH \\ | & & | \\ NH & & CH \\ & \searrow\!\!\swarrow & \\ & N & \end{array}$$

Les propriétés physiques et chimiques précédentes distinguent nettement la butinalhydrazine de son isomère cyclique, le méthylpyrazol; le passage du premier corps au second se fait facilement de la façon suivante : Si l'on distille au bain de paraffine de la butinalhydrazine en présence d'un très petit fragment de potasse, une très vive ébullition se produit lorsque le bain atteint 110° environ, et le thermomètre, atteint par les vapeurs, monte brusquement jusque vers 200°. L'ébullition se maintient ainsi; il peut même être nécessaire d'éloigner le bain de paraffine, l'ébullition devenant trop violente.

Quand l'ébullition spontanée a cessé, on termine la distillation à feu nu ; il ne reste dans le ballon qu'un très faible résidu.

Le liquide recueilli, redistillé, passe presque en totalité de 198° à 202° sous la pression ordinaire; il est soluble dans l'eau, possède une odeur pénétrante et désagréable semblable à celle du méthylpyrazol obtenu antérieurement (Chap. II) à partir de l'aldéhyde bromocrotonique. On l'a identifié facilement avec ce corps par l'obtention des mêmes dérivés (sels doubles avec le bichlorure de mercure et le nitrate d'argent, dérivé nitré).

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE AVEC LA PHÉNYLHYDRAZINE.

La phénylhydrazine réagit facilement sur l'aldéhyde tétrolique, mais, quel que soit le mode opératoire, on n'a jamais obtenu que des produits de condensation huileux,

colorés, incristallisables. De même, si l'on agite à froid l'acétal avec une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine on observe aussi, après la dissolution de l'acétal, la précipitation d'une huile dense rougeâtre. Les produits huileux précédents, rassemblés par de l'éther, ont été traités de deux manières :

1° La solution éthérée est séchée au sulfate de soude, puis distillée sous la pression ordinaire. Après départ de l'éther, la température s'élève rapidement, puis le liquide semble se décomposer : le thermomètre plongé dans la vapeur monte alors brusquement vers 240° (1). Le produit obtenu, redistillé, passe à peine coloré au voisinage de 250°.

2° La solution éthérée est évaporée au bain-marie, et le résidu traité par un courant de vapeur d'eau : on entraîne ainsi un composé huileux qu'on rassemble par un peu d'éther. Par distillation de cette solution éthérée, on obtient immédiatement, sans qu'il y ait ici décomposition apparente d'un corps intermédiaire, un liquide incolore bouillant vers 250°, semblable à celui que donne finalement la méthode précédente. Les deux procédés donnent environ 2g de produit pour 5g d'acétal tétrolique (soit 36 pour 100 environ du rendement théorique). Ce produit a été identifié avec le 1-*phényl*-5-*méthylpyrazol* comme dans le Chapitre précédent; en particulier par l'obtention avec l'iodure de méthyle (par simple contact prolongé, à froid) d'un dérivé fondant en se décomposant vers 290° et par sa transformation par oxydation en un acide fondant à 183°.

(1) Le phénomène est tout à fait comparable à celui qu'on observe dans l'isomérisation de la butinalhydrazine; on peut alors supposer que la solution éthérée contenait primitivement la phénylhydrazone tétrolique, bien que celle-ci n'ait pas pu être isolée.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE AVEC LA SEMICARBAZIDE.

I. *Semicarbazone tétrolique*

$$CH^3 - C \equiv C - CH = N - NH - CO - NH^2.$$

Ce dérivé s'obtient facilement en agitant l'acétal tétrolique (1^{mol}) avec une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide (1^{mol}). L'acétal disparaît rapidement et l'on obtient bientôt un précipité pulvérulent un peu jaunâtre; on le sépare et on le purifie par des cristallisations dans l'alcool. On obtient ainsi des cristaux incolores, grenus, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool surtout à chaud, fondant à 158° et se conservant sans altération.

Analyse.

$0^g,1374$ de substance ont donné $40^{cm^3},4$ d'azote humide à $17°,9$ et sous 756^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^7ON^3$.
N	33,65	33,60

Ce corps a bien la constitution d'une semicarbazone; en effet, si on le distille avec de l'eau acidulée on recueille un liquide d'odeur très piquante ayant les caractères de l'aldéhyde tétrolique.

II. *Isomérisation de la semicarbazone tétrolique* : 5-*méthylpyrazolcarbonamide*-1

```
          CH³— C = CH
               |   |
               N   CH
NH² — CO ⁄   \\ ⁄⁄
                N
```

Si l'on abandonne, en vase clos, 2^g de semicarbazone tétrolique finement pulvérisée avec une solution de 1^g de

potasse dans 25^{cm^3} d'eau, en agitant de temps en temps, on constate que peu à peu la semicarbazone se dissout. Au bout de 1 ou 2 jours la dissolution est complète, le mélange a pris une légère odeur nullement ammoniacale; il est resté incolore. On sature alors la potasse par du gaz carbonique, puis on ajoute au mélange du carbonate de potasse anhydre; on provoque ainsi la précipitation d'un produit solide qu'il est plus facile de rassembler par agitation avec de l'alcool. La solution alcoolique est séchée au carbonate de potasse, puis évaporée au bain-marie : elle laisse un dépôt cristallin. Ce dépôt se dissout à peu près entièrement à chaud dans un peu de benzine et la solution benzénique donne par refroidissement des aiguilles brillantes fondant à 128°, assez solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, très peu dans l'éther de pétrole.

Ayant entrepris l'expérience précédente après avoir préparé, comme il sera exposé dans le Chapitre IV, la 5-méthylpyrazolcarbonamide-1, j'ai identifié le produit actuel avec ce dernier par la comparaison des propriétés physiques ou chimiques, qui sont les mêmes.

Ainsi, le corps obtenu dans l'expérience précédente précipite la solution de nitrate d'argent ammoniacal (le précipité est le dérivé argentique du méthylpyrazol). Chauffé avec une solution d'un acide dilué, il se décompose en dégageant du gaz carbonique; l'odeur du méthylpyrazol se manifeste en même temps. Cette dernière réaction, en particulier, différencie immédiatement le corps obtenu de la semicarbazone dont on était parti.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE AVEC L'URÉTHANE.

2-*butinaldiuréthane*

$$CH^3-C\equiv C-CH\langle\begin{matrix}NHCO^2C^2H^5\\NHCO^2C^2H^5\end{matrix}$$

5^g (1^{mol}) d'acétal tétrolique sont agités énergiquement,

à froid, avec une solution de $6^{g},5$ (2^{mol}) d'uréthane dans 50^{cm^3} d'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Après dissolution de l'acétal, le mélange est abandonné quelques heures à la température ordinaire; il se transforme peu à peu en une masse blanche pâteuse, formée par l'enchevêtrement d'aiguilles extrêmement fines. Ces cristaux sont séparés à la trompe, puis recristallisés dans l'alcool; on obtient ainsi des aiguilles incolores, flexibles, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole, solubles dans l'alcool et la benzine, très solubles dans le chloroforme. Par évaporation lente de sa solution alcoolique, le corps se dépose en houppes soyeuses, brillantes, rappelant tout à fait l'anhydride sulfurique cristallisé. Il fond à 188°-189° sans décomposition et est nettement sublimable; il se conserve sans altération.

Analyses.

I. $0^{g},2355$ de substance ont donné $0^{g},1519$ H^2O et $0^{g},4483$ CO^2.

II. $0^{g},1480$ » $16^{cm^3},5$ d'azote humide à 25° et sous 762^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{10}H^{16}O^4N^2$.
C..........	51,91	»	52,63
H..........	7,16	»	7,01
N..........	»	12,41	12,28

Chauffé à l'ébullition avec un acide étendu, ce dérivé est hydrolysé : il distille un liquide d'odeur piquante, ayant les caractères de l'aldéhyde tétrolique.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE AVEC L'URÉE.

En remplaçant, dans la préparation précédente, les deux molécules d'uréthane par une molécule d'urée, on

obtient de même, en quelques heures, un très abondant précipité blanc. Mais on n'a pu trouver aucun dissolvant de ce dérivé, qui de plus se décompose sans fondre quand on le chauffe ; il a donc vraisemblablement une constitution complexe : on connaît d'ailleurs plusieurs dérivés résultant de la condensation de l'urée avec des aldéhydes, et présentant des caractères analogues.

Distillé avec de l'eau faiblement acidulée, ce dérivé est très facilement hydrolysé : l'aldéhyde tétrolique mise en liberté se rassemble dans le récipient en une couche surnageant l'eau ; il est possible que ce soit là le principe d'une méthode d'isolement de l'aldéhyde tétrolique moins pénible que celle qui a été employée ci-dessus. En effet, le dérivé que donne l'urée peut être absolument débarrassé de l'alcool qu'il peut retenir par un séjour suffisant dans le vide ; dans l'hydrolyse ultérieure l'aldéhyde, entraînée par l'eau, s'en sépare alors facilement et doit être immédiatement très pure ; elle n'est pas du moins mélangée d'alcool si difficile à séparer. La formation de ce dérivé n'ayant été observée que tout à fait à la fin de ce travail, on n'a pas eu l'occasion de vérifier l'exactitude de ces considérations.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE AVEC L'ANILINE.

L'aniline réagit avec une grande énergie sur l'aldéhyde tétrolique, mais malgré une réfrigération intense ou une grande dilution des deux corps dans divers dissolvants, cette réaction a toujours donné des produits huileux colorés incristallisables. Au contraire l'action de l'aldéhyde ou de son acétal sur le chlorhydrate d'aniline conduit facilement à un dérivé bien défini.

On agite énergiquement 10^{g} (1^{mol}) d'acétal tétrolique avec $18^{g},3$ (2^{mol}) de chlorhydrate d'aniline préalablement dissous dans 100^{g} d'eau. Le mélange prend rapidement

une teinte orangée, s'échauffe, puis dépose une poudre cristalline jaune qu'on recueille après quelques heures. On obtient une nouvelle récolte en chassant l'alcool formé au bain-marie et laissant de nouveau refroidir. Le produit brut est recristallisé dans l'alcool, d'où il se dépose en cristaux agglomérés jaune foncé. Ces cristaux sont très peu solubles dans l'eau froide; chauffés en tube capillaire, ils brunissent au-dessus de 160° et se décomposent ensuite.

La constitution admise pour ce composé :

$$\left(\begin{array}{l}CH^3 - \underset{\displaystyle NH - C^6H^5}{\underset{|}{C}} = CH - CH = N - C^6H^5\end{array}\right), HCl$$

par analogie avec les résultats établis pour l'aldéhyde propargylique, est d'accord avec les résultats analytiques :

Analyses.

I. $0^g,3130$ de substance ont donné $0^g,1649$ AgCl.

II. $0^g,1896$ » » $17^{cm^3},4$ d'azote humide à $24°,9$ et sous $765^{mm},5$.

D'où, en centièmes,

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{16}H^{17}N^2Cl$.
Cl..........	13,03	»	13,02
N..........	»	10,27	10,27

On constate d'ailleurs que ce dérivé est bien un chlorhydrate : sa solution aqueuse précipite instantanément par le nitrate d'argent.

CHAPITRE IV.

Fixation d'alcool sur l'acétal tétrolique. Acétal-β-éthoxycrotonique.

La fixation d'alcool sur les acétals propargylique et phénylpropargylique sous l'action de la potasse alcoolique ou de l'éthylate de sodium a été constatée et étudiée par Claisen et ses élèves ([1]). Les dérivés obtenus résultent de la fixation d'une seule molécule d'alcool sur la liaison acétylénique, le groupement OC^2H^5 se plaçant en β par rapport au carbone aldéhydique ([2]); les formules de ces dérivés sont donc :

$$CH(OC^2H^5) = CH - CH(OC^2H^5)^2,$$
$$C^6H^5 - C(OC^2H^5) = CH - CH(OC^2H^5)^2.$$

Le second de ces composés, étudié par Lieske, a donné par hydrolyse l'aldéhyde β-éthoxycinnamique à peu près pure dont on a pu préparer quelques dérivés (semicarbazone, thiosemicarbazone).

L'étude de l'autre composé (acétal β-éthoxyacrylique) a donné des résultats plus intéressants : il résulte des expériences de Streitwolf, Ruder, Hoennicke, que le produit essentiel de son hydrolyse doit être la dialdéhyde malonique $CHO - CH^2 - CHO$, peut-être sous sa forme énolique $CH(OH) = CH - CHO$. Cette dialdéhyde malonique n'a d'ailleurs pas pu être isolée, mais on a pu en obtenir des dérivés à partir du produit brut de

---

([1]) Claisen, *Ber.*, t. XXXVI, 1903, p. 3664. — Lieske, Streitwolf, Ruder, Hoennicke, *loc. cit.*

([2]) Moureu et Brachin, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXI, 1904, p. 493 et t. XXXIII, 1905, p. 131, ont obtenu des dérivés de constitutions semblables en fixant de l'alcool sur les éthers sels ou les acétones acétyléniques; le groupement OC^2H^5 se place toujours en β par rapport au groupement électronégatif.

l'hydrolyse : diphénylhydrazone, disemicarbazone, dianilide, produits de condensation avec les diazoïques.

Le dianilide est identique au produit obtenu par la condensation de 2^{mol} d'aniline avec l'aldéhyde propargylique; de même en faisant agir sur l'hydroxylamine ou sur l'hydrazine le produit d'hydrolyse, on a obtenu, comme avec l'aldéhyde propargylique, l'isoxazol et le pyrazol dont la formation est tout à fait normale.

Les faits précédents m'ont guidé dans l'étude analogue du produit de condensation de l'alcool avec l'acétal tétrolique, condensation qu'on réalise facilement.

Par analogie, ce composé doit être l'acétal β-éthoxycrotonique :

$$CH^3 - C(OC^2H^5) = CH - CH(OC^2H^5)^2.$$

Il doit donner vraisemblablement, par hydrolyse, l'aldéhyde acétylacétique :

$$CH^3 - CO - CH^2 - CHO \quad \text{ou} \quad CH^3 - C(OH) = CH - CHO.$$

Je n'ai pas pu isoler cette aldéhyde, mais Claisen a montré qu'elle se condense spontanément en donnant le triacétylbenzène ([1]) :

```
                      CHO
CH³— CO — CH²⁄
                       CH² — CO — CH³
                        |
             CHO       CHO
               \
                CH²
                |
                CO — CH³

                    CH
           CH³- CO — C⁄   ⃥C — CO — CH³
                     ||      |
= 3H²O +            CH      CH
                      \   ⁄⁄
                        C
                        |
                        CO — CH³
```

([1]) CLAISEN, *Ber.*, t. XXI, 1888, p. 1144.

Or, on obtient facilement ce dernier composé en abandonnant à lui-même le produit d'hydrolyse de l'acétal β-éthoxycrotonique.

J'ai ensuite essayé d'obtenir des dérivés de cette aldéhyde acétylacétique en opérant l'hydrolyse en présence de divers réactifs : plusieurs, tels que l'hydroxylamine et l'aniline m'ont donné les mêmes résultats que l'aldéhyde tétrolique (ce qui concorde avec les résultats rappelés ci-dessus); la phénylhydrazine ne m'a donné, après de nombreuses tentatives, aucun produit défini (1); enfin le résultat le plus intéressant a été fourni par la semicarbazide.

Ce dernier réactif a donné un dérivé nouveau, isomérique de la semicarbazone tétrolique, mais bien différent. Bouveault (2) ayant obtenu par l'action de la semicarbazide sur l'acétylacétone, et Posner (3) par l'action du même réactif sur des nombreuses β-dicétones, des composés de formule générale :

$$\begin{array}{lcccl} & R - & C & = CH & \\ & & \vert & \vert & \\ & & N & C & - R' \\ NH^2 - CO \diagup & & & \diagdown \diagup\!\!\diagup & \\ & & & N & \end{array}$$

il était vraisemblable d'admettre que le dérivé actuel, obtenu à partir de l'aldéhyde acétylacétique, devait avoir

---

(1) J'espérais pourtant obtenir ainsi un produit identique au composé $C^{16}H^{18}N^4$ obtenu dans l'action de la phénylhydrazine sur l'acétal bromocrotonique (Chap. II), ce qui aurait vérifié la constitution de ce composé. Dans tous les essais on n'a obtenu que des produits de condensation liquides, visqueux, colorés en rouge brun plus ou moins foncé, ne cristallisant pas et prenant peu à peu une odeur pyrazolique; il peut, en effet, se produire du phénylméthylpyrazol dans la réaction.

(2) Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XIX, 1898, p. 77.

(3) Posner, *Ber.*, t. XXXIV, 1901, p. 3973.

alors la constitution :

$$\begin{array}{ccccc} & & CH^3 - C & = & CH \\ & & | & & | \\ NH^2 - CO - & & N & & CH \\ & & & \diagdown\!\!/\!\!/ & \\ & & & N & \end{array}$$

Effectivement, ce corps a bien les propriétés générales des dérivés décrits par Posner.

L'acide chlorhydrique le décompose en chlorhydrate d'ammoniaque, acide carbonique et méthylpyrazol suivant la réaction :

$$\begin{array}{l} \begin{array}{ccccc} & CH^3 - C & = & CH & \\ & | & & | & \\ & N & & CH & + H^2O + HCl \\ NH^2 - CO \diagup & & \diagdown\!\!/\!\!/ & & \\ & & N & & \end{array} \\ \begin{array}{ccccc} & CH^3 - C & = & CH & \\ & | & & | & \\ = & NH & & CH & + CO^2 + NH^4Cl \\ & & \diagdown\!\!/\!\!/ & & \\ & & N & & \end{array} \end{array}$$

Traité par l'azotate d'argent ammoniacal, il donne immédiatement un précipité blanc qui est le dérivé argentique de ce méthylpyrazol [1].

Enfin, j'ai constaté que l'acétal β-éthoxycrotonique s'oxydait spontanément à l'air; une étude sommaire

---

[1] A ce propos, on peut remarquer qu'il est extraordinaire que la dialdéhyde malonique ait donné avec la semicarbazide une disemicarbazone (obtenue par Ruder) et non pas le composé

$$\begin{array}{ccccc} & CH & = & CH & \\ & | & & | & \\ & N & & CH & \\ NH^2 - CO \diagup & & \diagdown\!\!/\!\!/ & & \\ & & N & & \end{array}$$

analogue aux précédents, et qui serait leur homologue inférieur le plus simple.

du produit d'oxydation m'a montré que ce produit était l'acide β-éthoxycrotonique

$$CH^3 - C(OC^2H^5) = CH - CO^2H,$$

décrit par Friedrich [1] et par Nef [2]. Ce fait est une nouvelle vérification de la constitution admise pour le corps primitif.

PRÉPARATION DE L'ACÉTAL β-ÉTHOXYCROTONIQUE.

$$CH^3 - C(OC^2H^5) = CH - CH(OC^2H^5)^2$$

(triéthoxy-1.1.3-butène-2.3).

On introduit dans un matras de Wurtz 40^g d'acétal tétrolique et une solution de 6^g de sodium dans 100^g d'alcool absolu; puis le matras est scellé et chauffé 10 heures environ à 140° — 150° dans un bain de paraffine. Après refroidissement, on constate que le mélange est à peine coloré; l'ouverture du matras se fait sans difficulté, car il n'y a aucune surpression à l'intérieur. La solution alcoolique est additionnée d'eau, puis on envoie dans le mélange du gaz carbonique de façon à transformer la soude en carbonate : la séparation de l'alcool se fait alors plus facilement. On sépare la couche alcoolique, on lui réunit le produit d'une extraction à l'éther de la couche aqueuse, et l'on sèche le mélange à plusieurs reprises sur du carbonate de potasse calciné. Puis on fractionne, en opérant sous pression réduite dès que l'alcool a été en majeure partie éliminé. Dans ces conditions, il ne passe presque rien au-dessous de 80°; la presque totalité du produit obtenu passe de 82° à 86° sous 15^{mm}; le rendement est de 85 pour 100 environ du rendement théorique.

On a cherché, d'ailleurs sans y parvenir, à préciser

(1) FRIEDRICH, *Lieb. Ann.*, t. CCXIX, p. 328.

(2) NEF, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXVI, p. 224.

davantage le point d'ébullition du corps obtenu. Sous la pression ordinaire il distille à 190°-195°; c'est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur faible et agréable rappelant un peu l'anis.

$$d_{21°}^{0°} = 0,908, \qquad n_{21°}^{D} = 1,430.$$

Son odeur se modifie spontanément assez vite, mais une nouvelle distillation montre que l'altération correspondante est très faible.

Analyse.

0gr,2532 de substance ont donné 0g,2440 H^2O et 0g,5930 CO^2.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{20}O^3$.
C...............	63,86	63,88
H...............	10,70	10,63

HYDROLYSE DE L'ACÉTAL β-ÉTHOXYCROTONIQUE.

L'acétal β-éthoxycrotonique se dissout très rapidement par agitation dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

La solution obtenue, faiblement colorée en jaune, a une odeur particulière, non piquante; elle colore en rouge vif, d'une façon très intense, le chlorure ferrique [1]. Lentement à froid, rapidement à chaud, cette solution dépose un corps solide cristallisé en aiguilles fréquemment colorées par une petite quantité de matières goudronneuses; on recueille ce corps et on le purifie par des cristallisations dans l'alcool ou l'acide acétique; on obtient

---

(1) Cette coloration s'observe facilement aussi à partir de l'acétal: il suffit de mettre dans un tube à essai quelques centimètres cubes d'alcool, une goutte d'acétal éthoxycrotonique et une goutte d'une solution aqueuse de chlorure ferrique : la coloration apparaît à froid en quelques minutes et devient ensuite extrêmement intense.

L'hydrolyse de l'acétal se fait aussi par l'eau seule; elle est alors très lente.

finalement des aiguilles incolores fondant à 163°, presque insolubles dans l'eau froide. Ce corps est le triacétylbenzène, comme le vérifie l'analyse suivante :

Analyse.

$0^g,2422$ de substance ont donné $0^g,1330$ H^2O et $0^g,6276$ CO^2.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{12}O^3$.
C	70,66	70,58
H	6,09	5,88

L'obtention du triacétylbenzène, et la coloration rouge que donne le produit d'hydrolyse avec le chlorure ferrique rendent très vraisemblable la formation transitoire d'aldéhyde acétylacétique : j'ai essayé d'en préparer le dérivé cuprique. Pour cela j'ai distillé la solution aqueuse provenant de l'hydrolyse, immédiatement après la disparition de l'acétal par agitation. Le liquide aqueux obtenu, de réaction acide [1], a été additionné d'une solution d'acétate de cuivre, ce qui donne un mélange vert foncé. Si l'on agite avec de l'éther ce liquide vert, on constate que l'éther prend une belle coloration bleue : il dissout donc un sel de cuivre (autre que l'acétate). Par évaporation de l'éther, ce sel de cuivre cristallise en aiguilles (visibles au microscope). Il a malheureusement été impossible d'obtenir ce sel (vraisemblablement le dérivé cuprique cherché) à l'état pur et en quantité suffisante pour une analyse.

CONDENSATION AVEC L'HYDROXYLAMINE.

L'acétal β-éthoxycrotonique, agité avec une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine, s'y dissout

---

(1) Ce liquide, abandonné à lui-même, donne aussi rapidement des aiguilles de triacétylbenzène.

rapidement et la solution limpide obtenue ne tarde pas à prendre l'odeur caractéristique du méthylisoxazol. On isole facilement celui-ci en distillant la solution et ajoutant aux premières portions recueillies une solution saturée de chlorure de cadmium. De la combinaison cristalline obtenue ($C^4H^5NO, CdCl^2$), on régénère facilement le méthylisoxazol et on le caractérise comme on l'a indiqué au Chapitre précédent.

CONDENSATION AVEC LA SEMICARBAZIDE.

5-MÉTHYLPYRAZOLCARBONAMIDE-1

```
        CH³— C = CH
             |    |
             N   CH
            / \ //
     NH²— CO   N
```

Les premiers essais de condensation de l'acétal β-éthoxycrotonique avec la solution de chlorhydrate de semicarbazide (seul ou en présence d'acétate de soude), ne semblaient donner aucun résultat net : l'acétal disparaissait rapidement, puis la solution déposait une petite quantité d'un produit blanchâtre, pulvérulent, à peu près insoluble dans tous les dissolvants; en même temps un dégagement lent de gaz carbonique se produisait, dégagement suffisant pour provoquer au bout de quelques heures la rupture du vase en verre mince, bouché, contenant le mélange. J'ai réussi ultérieurement à isoler le produit primitif de la réaction, dont on observe la destruction lente spontanée dans l'expérience précédente; il suffit pour cela d'opérer en présence d'une quantité d'eau assez faible. A une solution de $2^g,8$ (1^{mol}) de chlorhydrate de semicarbazide dans 30^{cm^3} d'eau on ajoute 4^g (1^{mol}) d'acétal β-éthoxycrotonique puis on agite énergiquement en évitant toute élévation de température.

Quand l'acétal a disparu, on plonge dans l'eau glacée : il se dépose bientôt des paillettes cristallines qu'on sépare

au bout d'un quart d'heure et qu'on sèche rapidement. On purifie le corps obtenu par une cristallisation dans la benzine ou dans l'éther de pétrole; on obtient ainsi des aiguilles brillantes (benzine) ou des lamelles nacrées (pétrole) incolores fondant à 127°-128°, très solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau et la benzine, peu solubles dans l'éther de pétrole à froid.

Analyses.

I. $0^g,2136$ de substance ont donné $0^g,1162$ H^2O et $0^g,3782$ CO^2.

II. $0^g,1356$ » » $40^{cm^3},2$ d'azote humide à $24^\circ,1$ et sous 765^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^5H^7ON^3$.
C	47,82	»	48,00
H	6,04	»	5,60
N	»	33,31	33,60

La méthylpyrazolcarbonamide, chauffée avec de l'acide chlorhydrique dilué, donne rapidement un dégagement de gaz carbonique. En même temps le liquide prend l'odeur du méthylpyrazol; si l'on élimine ce corps par ébullition il reste une solution où l'on caractérise facilement du chlorhydrate d'ammoniaque. Cette décomposition se produit lentement à froid : elle explique les résultats des expériences préliminaires rappelées plus haut.

Versée dans une solution de nitrate d'argent ammoniacal, la solution aqueuse de méthylpyrazolcarbonamide donne un précipité blanc pulvérulent; bien qu'on n'ait préparé qu'une quantité très faible de ce composé, on a pu en faire une analyse et vérifier ainsi qu'il constitue bien le dérivé argentique du méthylpyrazol. Traité par les acides, il répand d'ailleurs l'odeur de ce méthylpyrazol.

Analyse.

$0^{g},1240$ de substance ont donné $0^{g},0933$ AgCl.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^5N^2Ag$.
Ag.................	56,62	57,14

OXYDATION DE L'ACÉTAL β-ÉTHOXYCROTONIQUE.

A plusieurs reprises, j'ai constaté que les vases qui avaient contenu de l'acétal éthoxycrotonique et étaient ensuite restés quelque temps exposés à l'air présentaient à leur surface de petites quantités d'un produit blanc cristallisé: il était naturel de penser que c'était un produit d'oxydation. C'est ce que j'ai vérifié en envoyant un courant très lent d'oxygène humide dans une petite quantité d'acétal; au bout de 1 ou 2 jours la majeure partie cristallise.

Le corps obtenu cristallise dans l'alcool en prismes incolores fondant à 140° en se décomposant; il semble à peu près insoluble dans l'eau froide. Dans l'eau chaude il se dissout, mais il ne se dépose rien ensuite par refroidissement ni par évaporation. Il y a eu destruction totale du corps ; on met d'ailleurs facilement en évidence la production de gaz carbonique. Enfin, ce corps est facilement soluble dans les solutions alcalines ; il colore peu à peu le chlorure ferrique en solution hydro-alcoolique. Ces faits ont conduit à admettre que ce corps est identique à l'acide β-éthoxycrotonique (1) :

$$CH^3 - C(OC^2H^5) = CH - CO^2H$$

(1) Moureu (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 286) a préparé toute une série d'homologues supérieurs de cet acide; leurs propriétés sont tout à fait semblables aux précédentes.

dont l'hydrolyse conduit d'abord à l'acide acétylacétique instable, se décomposant à son tour en acétone et gaz carbonique. Cette constitution est d'ailleurs sensiblement d'accord avec l'analyse suivante :

Analyse.

$0^g,1947$ de substance ont donné $0^g,1377$ H^2O et $0^g,3906$ CO^2.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{10}O^3$.
C	54,70	55,38
H	7,85	7,69

OBSERVATIONS SUR LA COMPLEXITÉ POSSIBLE DE L'ACÉTAL β-ÉTHOXYCROTONIQUE.

La formule

$$CH^3 - C(OC^2H^5) = CH - CH(OC^2H^5)^2$$

adoptée pour le corps étudié dans ce Chapitre ne représente pas un corps unique, mais convient à deux isomères stéréochimiques :

$$\text{(I)}\quad \begin{array}{ccc} CH^3 & & H \\ | & & | \\ C & = & C \\ | & & | \\ OC^2H^5 & & CH(OC^2H^5)^2 \end{array} \qquad\qquad \text{(II)}\quad \begin{array}{ccc} CH^3 & & CH(OC^2H^5)^2 \\ | & & | \\ C & = & C \\ | & & | \\ OC^2H^5 & & H \end{array}$$

Bien que la préparation de ce corps par fixation d'alcool sur l'acétal tétrolique fasse plutôt supposer la constitution (II), on connaît assez d'exemples de passage de l'une à l'autre forme chez des isomères de ce genre pour que l'obtention d'un mélange des deux isomères ne paraisse pas extraordinaire : c'est en effet l'hypothèse la plus vraisemblable qui résulte de diverses observations faites au cours de l'étude du corps; il a cependant été impossible de séparer ces deux isomères :

1° Malgré plusieurs essais de purification, il a été impossible d'obtenir pour l'acétal β-éthoxycrotonique un point d'ébullition fixe : l'ébullition sous la pression normale commence au voisinage de 190°, puis la température monte régulièrement, sans arrêt sensible, jusque vers 195°; des rectifications prolongées auraient même plutôt pour effet d'augmenter cet intervalle : ceci s'accorde très bien avec l'hypothèse d'un mélange de deux isomères de points d'ébullition voisins. Il est intéressant de constater que le même fait a été observé dans l'étude de l'acétal β-éthoxyacrylique : Streitwolf indique pour ce corps le point d'ébullition 189°-194°; Ruder donne 85°-90° sous 16mm ou 180°-195° sous la pression ordinaire; Hoennicke donne un intervalle plus grand encore. Par contre, dans le cas de l'acétal β-éthoxycinnamique, le corps obtenu par Lieske bout à point fixe dès la première rectification.

2° Les diverses réactions de l'acétal β-éthoxycrotonique donnent, d'une expérience à l'autre, des rendements variables.

En particulier la transformation en triacétylbenzène est bien plus facile et bien plus complète quand on opère avec un acétal récemment préparé que lorsqu'on emploie un acétal préparé depuis quelque temps, bien que celui-ci ne paraisse pas avoir subi d'altération visible (1). L'existence de deux isomères dans l'acétal β-éthoxycrotonique expliquerait très bien ce fait : l'un des deux isomères seulement donnerait le triacétylbenzène; cet isomère serait abondant dans le produit récemment préparé, et se transformerait lentement en l'autre.

3° La potasse alcoolique, agissant sur l'acétal tétrolique, permet aussi d'obtenir l'acétal β-éthoxycroto-

(1) Il en est de même de la transformation en acide β-éthoxycrotonique par oxydation.



nique [1], mais le produit obtenu n'est pas absolument identique à celui qui résulte de l'action de l'éthylate de sodium. Il bout environ 5° plus bas ; il présente les mêmes propriétés chimiques, mais plus difficilement et avec des rendements plus faibles ; il se comporte à ce point de vue comme l'acétal préparé par l'éthylate depuis un temps assez long. Ici encore le mélange de deux isomères expliquerait ces différences [2].

---

[1] C'est ainsi que l'acétal éthoxycrotonique existe dans les queues de la préparation de l'acétal tétrolique à partir de l'aldéhyde crotonique, comme on l'a indiqué au Chapitre I.

[2] L'action de la potasse alcoolique ou de l'éthylate de soude sur l'acétal tétrolique doit d'ailleurs donner des produits différents quand on opère à température plus élevée que 150° ; c'est du moins ce qui semble résulter du fait suivant :

Deux matras de Würtz, contenant l'un 39^g d'acétal tétrolique, 30^g de potasse et 100^g d'alcool, l'autre 30^g d'acétal tétrolique et une solution de 4^g,5 de sodium dans 75^g d'alcool, étaient chauffés dans le même bain de paraffine posé sur un fourneau en fonte et recouvert d'un mince couvercle en tôle. Par suite d'un mauvais réglage du foyer, la température s'éleva au dessus de 150° ; quand on s'en aperçut, elle atteignait 200° : on éteignit aussitôt le feu. Cinq minutes après, une explosion se produisit : la bassine en tôle contenant la paraffine fut littéralement écrasée sur le fourneau, celui-ci brisé, et le tout, passant à travers la table de lave du laboratoire épaisse de 8^{cm}, y fit une ouverture de 40^{cm} de diamètre. Vers le haut, les morceaux des matras brisèrent une marquise en verre épais et un jet de paraffine fondue retomba jusque sur le toit du laboratoire. L'explosion s'était produite uniquement dans le sens vertical ; des objets en verre mince placés à peu de distance, latéralement, n'avaient pas souffert.

Une explosion aussi violente ne peut pas s'expliquer seulement par la tension de vapeur de l'alcool à 200° ; la décomposition brusque de produits acétyléniques explosifs a pu, seule, produire des effets aussi brisants.

CHAPITRE V.

Action de la potasse sèche sur l'acétal tétrolique.

J'ai déjà indiqué (Chap. I) qu'ayant d'abord essayé de préparer l'acétal tétrolique par action de la potasse sèche sur les acétals bibromobutyrique ou bromocrotonique, j'avais dû renoncer à cette méthode à cause de la complexité du mélange résultant de cette réaction. J'avais cependant alors étudié suffisamment ce mélange pour y constater la présence d'une quantité notable d'alcool un peu surprenante *a priori*, et pour en isoler de plus un composé d'odeur très pénétrante, bouillant vers 130°, précipitant le chlorure cuivreux ammoniacal et le nitrate d'argent.

Ultérieurement, ayant tenté l'action du sodium sur l'acétal tétrolique, dans l'espoir de réaliser l'isomérisation classique qui m'aurait donné ici l'acétal :

$$CH \equiv C - CH^2 - CH(OC^2H^5)^2,$$

j'observai ici encore la mise en liberté d'alcool (sous forme d'éthylate de sodium surtout) et le seul produit que j'obtins (d'ailleurs impur) sembla identique au composé obtenu dans la réaction précédente par son odeur, son point d'ébullition et la formation de dérivés cuivreux et argentiques.

J'entrepris alors l'isolement de ce corps, et l'étude de sa constitution. Je constatai d'abord que le procédé d'obtention qui semble le meilleur est l'action de la potasse sèche sur l'acétal tétrolique; le sodium a en effet l'inconvénient d'introduire des produits d'hydrogénation, tels que les acétals butyrique et crotonique, de points d'ébullition voisins de celui du corps cherché, et par suite très difficiles à séparer par distillation.

Le corps ainsi obtenu a pour formule brute C^6H^8O; il dérive donc de l'acétal tétrolique par perte d'alcool suivant la réaction suivante :

$$CH^3-C\equiv C-CH(OC^2H^5)^2=C^6H^8O+C^2H^5OH.$$

La formule de constitution qui m'a semblé la plus probable est la suivante :

$$CH\equiv C-CH=CH(OC^2H^5).$$

Elle me semble résulter des faits suivants :

1° Le corps donne, avec le nitrate d'argent et le chlorure cuivreux ammoniacal, des précipités explosifs : sa formule doit donc contenir le groupement $CH\equiv C$ —.

2° Hydrolysé par l'acide sulfurique étendu, le corps donne d'abord un produit aldéhydique d'odeur irritante, puis de l'aldéhyde acétylacétique instable qui se polymérise en donnant du triacétylbenzène. Si l'on opère l'hydrolyse en présence d'hydroxylamine ou de semicarbazide, on obtient les dérivés correspondants de l'aldéhyde acétylacétique. Dans le cas de la semicarbazide, si l'on opère en présence d'acide chlorhydrique, on obtient la semicarbazone d'une aldéhyde C^4H^5OCl.

Ces faits prouvent que la formule du corps étudié doit contenir une chaîne en C^4, et un groupe OC^2H^5 éliminé sous forme d'alcool dans l'hydrolyse.

3° Si l'on cherche à se rendre compte de la façon dont l'élimination d'alcool peut se produire à partir de la formule développée de l'acétal tétrolique :

$$CH^3-C\equiv C-CH(OC^2H^5)^2,$$

on constate qu'elle ne peut se faire (en respectant les valences) qu'à partir d'un des groupes OC^2H^5, et d'un atome d'hydrogène situé à l'autre extrémité de la chaîne.

On serait ainsi amené à supposer la formation du schéma presque invraisemblable :

$$\begin{array}{l} C \equiv C \\ | \quad\quad | \\ CH^2 - CH(OC^2H^5). \end{array}$$

Il n'est cependant pas impossible que ce composé cyclique soit un terme de transition dans la réaction : il suffit d'admettre que cette chaîne se rouvre immédiatement au voisinage du carbone éthoxylé pour arriver précisément à la formule linéaire adoptée :

$$\begin{array}{l} C \equiv C \\ | \;\ldots\; | \;\ldots \\ CH^2 - CH(OC^2H^5) \end{array} \rightarrow CH \equiv C - CH = CH(OC^2H^5).$$

On expliquerait ainsi, d'une façon assez simple, la migration indubitable de la liaison acétylénique.

Si l'on admet pour le corps étudié la formule :

$$CH \equiv C - CH = CH(OC^2H^5)$$

il est vraisemblable que le premier terme de son hydrolyse (d'odeur piquante) est l'aldéhyde :

$$CH \equiv C - CH^2 - CHO.$$

Il résulte alors des faits observés que cette aldéhyde semble réagir avec la plus grande facilité par sa fonction acétylénique, l'aldéhyde acétylacétique et l'aldéhyde C^4H^5OCl dont il est question plus haut résultant respectivement de la fixation de H^2O ou de HCl sur la triple liaison. On peut prévoir, d'après cela, que l'isolement de l'aldéhyde

$$CH \equiv C - CH^2 - CHO$$

sera probablement plus pénible encore que celui de l'aldéhyde tétrolique.

PRÉPARATION DE L'ÉTHOXY-1-BUTÈNE-1.2-INE-3.4.

$$CH \equiv C - CH = CH\,(OC^2H^5).$$

Dans un ballon plongé dans un bain de paraffine à 180°-200°, on introduit 50^g de potasse (titrant 80 pour 100 de KOH environ) qui fond à cette température. Le ballon étant relié à un réfrigérant descendant on introduit goutte à goutte l'acétal tétrolique (50^g) par un entonnoir à robinet, et l'on agite continuellement. Il distille un liquide incolore d'odeur forte et pénétrante, dont le poids (46^g) est peu inférieur au poids d'acétal tétrolique utilisé; il ne reste d'ailleurs dans le ballon, à la surface de la potasse inaltérée, qu'un très faible résidu goudronneux (1).

Le liquide recueilli est ensuite fractionné sous la pression ordinaire : il commence à bouillir à 78°, et l'on recueille, de 78° à 82°, 15^g d'un liquide à peu près entièrement miscible à l'eau et formé essentiellement d'alcool. Puis la température monte très rapidement jusque vers 125°, et l'on recueille alors la partie principale 125°-140° (20^g). Enfin, la température continue encore à monter jusque vers 180° : le liquide recueilli dans cette dernière fraction (10^g) est un mélange complexe contenant certainement de l'acétal tétrolique inaltéré, et vraisemblablement aussi un peu d'acétal β-éthoxycrotonique dont la formation s'explique aisément à partir de l'acétal tétrolique et de l'alcool mis en liberté dans la préparation.

Les portions 125°-140° provenant de plusieurs opérations semblables sont réunies, puis fractionnées à plusieurs reprises : on isole finalement un liquide bouillant à

(1) J'ai pu constater aussi qu'une petite quantité d'un composé gazeux précipitant en rouge le chlorure cuivreux ammoniacal échappe à la condensation; c'est peut-être de l'acétylène.

126°-130°. Il a été impossible d'obtenir un point d'ébullition mieux défini; ayant constaté que la distillation semblait produire chaque fois une petite altération donnant naissance d'une part à un peu d'alcool, et d'autre part à des produits condensés moins volatils, on a redistillé le corps sous pression réduite : il bout à 29°-33° sous 16mm. Ce liquide a une odeur très pénétrante, nullement piquante d'ailleurs; incolore au moment de sa préparation, il ne tarde pas à se colorer en jaune, puis en rouge orangé.

$$d^{0°}_{19°,5} = 0,862, \qquad n^{D}_{19°,5} = 1,462.$$

Il précipite en blanc le nitrate d'argent, en jaune plus ou moins foncé le chlorure cuivreux ammoniacal.

Analyses. — Les analyses I et II sont relatives au produit rectifié sous la pression normale; pour les analyses III et IV on a employé un produit redistillé sous pression réduite :

I.	0g,2269 de substance	ont donné	0g,1798	H^2O et	0g,6101	CO^2.
II.	0g,1999	»	»	0g,1574	»	0g,5378 »
III.	0g,2108	»	»	0g,1680	»	0g,5683 »
IV.	0g,2524	»	»	0g,1999	»	0g,6799 »

D'où, en centièmes,

	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	Calculé pour C^6H^8O.
H	8,80	8,74	8,85	8,79	8,33
C	73,33	73,33	73,52	73,45	75,00

On peut s'expliquer un peu le déficit de carbone anormal ($\frac{1}{50}$ environ) et l'excès d'hydrogène trouvés dans ces analyses. D'une part un déficit semblable a été fréquemment constaté dans la combustion des composés acétyléniques; d'autre part, si, comme on a cru l'observer, la distillation altère le corps en donnant d'une part de

l'alcool et d'autre part des produits polymérisés, le produit distillé contiendra toujours un peu d'alcool dont la présence faussera dans le sens observé les résultats analytiques; on peut constater d'ailleurs que le déficit de carbone est un peu moindre dans les deux dernières analyses faites avec le produit distillé sous pression réduite.

La formule C^6H^8O concorde d'ailleurs avec le fait que le corps dérive de l'acétal tétrolique par perte d'alcool, d'après la réaction suivante :

$$CH^3 - C \equiv C - CH(OC^2H^5)^2 = C^6H^8O + C^2H^5OH.$$

Une mesure cryoscopique n'a donné qu'une vérification assez mauvaise de la formule précédente; une vérification meilleure et plus importante a été donnée par l'analyse du dérivé argentique :

Cryoscopie.

Acide acétique	39^g
Substance employée	$0^g,779$
Abaissement observé	$0°,73$

D'où

	Trouvé.	Calculé pour C^6H^8O.
Poids moléculaire	106	96

Dérivé argentique. — On obtient facilement ce dérivé en mélangeant le corps dilué dans un peu d'alcool avec une solution aqueuse contenant la quantité théorique de nitrate d'argent ammoniacal [1] : il se produit un précipité blanc d'aspect amorphe qui, examiné au microscope polarisant, présente les caractères d'une masse cristalline. Ce précipité est recueilli, lavé à l'alcool, puis à l'éther,

[1] Le corps précipite aussi la solution aqueuse de nitrate d'argent ordinaire, mais, dans ce cas, l'acide azotique mis alors en liberté ne tarde pas à hydrolyser le précipité en y créant une fonction aldéhyde réductrice, ce qui explique que le précipité obtenu dans ces conditions noircit rapidement.

et enfin séché 48 heures dans le vide sulfurique. Ce dérivé est assez instable, il déflagre à chaud en donnant un nuage de fumée noire et un résidu blanc d'argent métallique spongieux. Il s'altère lentement, noircit, et répand alors une odeur rappelant celle du produit primitif.

Analyse.

$0^g,2460$ de substance ont donné $0^g,1731$ AgCl

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C^6H^7OAg.
Ag	52,92	53,20

HYDROLYSE DE L'ÉTHOXY-1-BUTÈNE-1.2-INE-3-4.

L'éthoxy-1-butène-1.2-ine-3.4 se dissout rapidement par agitation avec de l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique : l'odeur primitive disparaît et fait place à une odeur piquante rappelant celle de l'aldéhyde tétrolique ; la solution obtenue réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling. Ce produit aldéhydique d'odeur piquante est d'ailleurs instable ; si l'on abandonne la solution à elle-même, son odeur disparaît peu à peu et bientôt, si la solution n'est pas trop diluée, il se forme un précipité cristallin peu coloré [1]. Les cristaux obtenus, purifiés par de nouvelles cristallisations dans l'alcool ou l'acide acétique, sont des aiguilles incolores fondant à 163°, et identiques au triacétylbenzène préparé dans le Chapitre précédent.

La formation de triacétylbenzène est d'ailleurs précédée vraisemblablement de celle d'aldéhyde acétylacétique ; on constate, par exemple, que si l'on étudie l'action sur le chlorure ferrique du liquide résultant de l'hydrolyse, la coloration rouge foncé qui se produit n'est pas

---

[1] On obtient le même résultat, mais bien plus lentement, par action de l'eau seule, en l'absence d'acides.

immédiate au début de l'hydrolyse, tandis qu'elle le devient ensuite, lorsque le groupement

$$- CO - CH^2 - CO -$$

est réalisé.

Il résulte de l'expérience précédente que l'isolement du premier terme de l'hydrolyse (produit aldéhydique d'odeur piquante, vraisemblablement $CH \equiv C - CH^2 - CHO$) doit être, sinon impossible, du moins très difficile ; j'ai alors cherché à le faire entrer en combinaison avec les réactifs habituels de la fonction aldéhyde.

ACTION DU PRODUIT D'HYDROLYSE PRÉCÉDENT SUR L'HYDROXYLAMINE.

L'éthoxy-1-butène-1.2-ine-3.4, agité avec une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, se dissout rapidement. Mais il a été impossible d'extraire une oxime de la solution obtenue; celle-ci, abandonnée à elle-même, ne tarde pas à prendre l'odeur du méthylisoxazol. On extrait alors facilement ce dernier corps en distillant la solution ; aux premières portions recueillies ($\frac{1}{10}$ du volume total), on ajoute une solution concentrée de chlorure de cadmium, ce qui produit bientôt un abondant dépôt cristallin du sel $C^4 H^5 ON, Cd Cl^2$. Cette combinaison, séchée d'abord à froid pour éliminer l'alcool, est ensuite décomposée par distillation avec l'eau ; on recueille ainsi une petite quantité d'un liquide incolore présentant bien les propriétés du méthylisoxazol α, rappelées au Chapitre III.

Le produit d'hydrolyse de l'éthoxy-1-butène-1.2-ine-3.4 se comporte donc, dans le cas actuel, comme l'aldéhyde acétylacétique.

ACTION DU PRODUIT D'HYDROLYSE PRÉCÉDENT
SUR LA SEMICARBAZIDE LIBRE.

D'une part, on prépare une solution de semicarbazide libre (1^{mol}) en dissolvant dans 20^{cm^3} d'eau $2^g,3$ de chlor-

hydrate de semicarbazide et $1^g,1$ de carbonate de soude; d'autre part on agite 2^g d'éthoxy-1-butène-1.2-ine-3.4 (1^{mol}) avec 20^{cm^3} d'eau et une goutte d'acide sulfurique, jusqu'à dissolution complète; enfin on mélange les deux solutions. Il se produit un échauffement notable, et un très faible précipité qu'on sépare. La solution est ensuite évaporée rapidement dans le vide sec et le résidu cristallin (contenant du chlorure de sodium) est repris par la benzine bouillante; celle-ci, suffisamment concentrée, dépose des aiguilles brillantes qui, après une nouvelle cristallisation, sont incolores et fondent à 127°; dans l'éther de pétrole les cristaux obtenus sont des lamelles nacrées; le corps ainsi préparé est très soluble dans l'alcool, notablement dans l'eau.

Analyse.

$0^g,1031$ de substance ont donné $30^{cm^3},9$ d'azote humide à 24°,8 et sous 759^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^7ON^3$.
N	33,28	33,60

L'identité de ce corps avec la méthylpyrazolcarbonamide décrite au Chapitre précédent, suggérée par les propriétés physiques et l'analyse précédente, est encore vérifiée par l'action sur l'acide chlorhydrique et sur l'azotate d'argent (*voir* Chap. IV).

Vis-à-vis de la semicarbazide, le produit de l'hydrolyse de l'éthoxy-1-butène-1.2-ine-3.4 se comporte donc encore comme l'aldéhyde acétylacétique.

ACTION DE L'ÉTHOXY-1-BUTÈNE-1.2-INE-3.4 SUR LE CHLORHYDRATE DE SEMICARBAZIDE.

Si l'on agite directement l'éthoxy-1-butène-1.2-ine-3.4 avec une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarba-

zide, on obtient très rapidement un abondant précipité blanc jaunâtre ; il y a en même temps un dégagement de chaleur notable, de sorte qu'il est bon de refroidir pendant l'agitation. Le précipité obtenu est insoluble dans l'eau et peu soluble dans les différents dissolvants organiques; il cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique en aiguilles à peu près incolores fondant en se décomposant vers 165°.

Analyses.

I. 0g,2734 de substance ont donné 0g,1319 H^2O et 0g,3761 CO^2
II. 0g,1962 » » 0g,1763 AgCl.
III. 0g,1264 » » 28cm³,2 d'azote humide à 21°,9 et sous 763mm.

D'où, en centièmes,

	Trouvé. I.	II.	III.	Calculé pour $C^5H^8ON^3Cl$.
C	37,49	»	»	37,15
H	5,35	»	»	4,95
Cl.........	»	21,98	»	22,21
N	»	»	25,26	26,00

Cette composition $C^5H^8ON^3Cl$ est celle de la semicarbazone d'une aldéhyde C^4H^5OCl. Les faits suivants confirment cette hypothèse :

Si l'on distille ce dérivé avec de l'acide sulfurique dilué, on recueille de l'eau tenant en suspension des gouttes huileuses denses; ce liquide a une odeur piquante, et des réactions aldéhydiques nettes : propriétés réductrices, coloration du réactif de Schiff. Mélangé à une solution de nitrate d'argent, ce liquide ne donne rien à froid, mais si l'on chauffe en présence d'acide azotique il se dépose du chlorure d'argent, ce qui prouve que le chlore était à l'état de combinaison organique, et non à l'état d'acide chlorhydrique. On obtient d'ailleurs directement un liquide ayant des propriétés semblables en hydro-

lysant l'éthoxy-1-butène-1.2-ine-3.4 par l'acide chlorhydrique en excès; on n'obtient pas alors de triacétylbenzène mais seulement des gouttelettes huileuses qui constituent vraisemblablement l'aldéhyde C^4H^5OCl; par addition de chlorhydrate de semicarbazide on reforme la semicarbazone précédente.

Donc, dans le cas actuel, il y a eu à la fois hydrolyse de l'éthoxy-1-butène-1.2-ine-3.4, et fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique sur la triple liaison; on peut donc supposer que l'aldéhyde C^4H^5OCl a l'une des constitutions :

$$CH^2 = CCl - CH^2 - CHO \qquad CHCl = CH - CH^2 - CHO.$$

Mais c'est seulement une étude approfondie de ce corps qui permettra d'affirmer quelque chose sur ce sujet.

CHAPITRE VI.

Essais de préparations directes de l'aldéhyde tétrolique.

L'hydrolyse de l'acétal tétrolique étant, comme on l'a vu au Chapitre III, une opération pénible et d'un mauvais rendement, il était naturel de chercher d'autres méthodes de préparation plus directes de l'aldéhyde tétrolique, évitant le passage par l'acétal. Il suffisait pour cela de chercher, parmi les nombreuses méthodes générales de préparation des aldéhydes, celles dont l'application ne semblait pas impraticable *a priori* dans le cas actuel. Cet examen a conduit à essayer les trois méthodes ci-dessous; aucune d'ailleurs n'a conduit au résultat espéré :

1° Le formiate d'éthyle, réagissant sur les dérivés organomagnésiens, donne normalement, à la température ordinaire, des alcools secondaires. Mais Gattermann et

Maffezoli (1), les premiers, ont constaté qu'en opérant à basse température en présence d'un excès de formiate d'éthyle, on pouvait obtenir une aldéhyde conformément aux réactions suivantes :

$$R-MgBr + H-COOC^2H^5 = H-C\begin{cases}OC^2H^5\\OMgBr\\R\end{cases}$$

$$H-C\begin{cases}OC^2H^5\\OMgBr\\R\end{cases} + HOH$$
$$= R-CHO + C^2H^5OH + \tfrac{1}{2}(MgBr^2 + MgO + H^2O).$$

De nombreux exemples de cette réaction furent observés ultérieurement; en particulier Iotsitsch (2) obtint accessoirement l'aldéhyde phénylpropiolique dans l'action du formiate d'éthyle sur le dérivé magnésien du phénylacétylène à -15°.

Ce dernier fait surtout pouvait faire espérer qu'on obtiendrait l'aldéhyde tétrolique en substituant dans cette dernière réaction l'allylène au phénylacétylène: l'expérience a donné un résultat contraire ; on a uniquement obtenu, dans ces conditions, l'alcool secondaire :

$$CH^3-C\equiv C-CHOH-C\equiv C-CH^3$$

résultant de la réaction de 2^{mol} de dérivé magnésien sur 1^{mol} de formiate d'éthyle.

2° Bouveault (3) a indiqué une méthode de préparation des aldéhydes très voisine de la précédente, mais qui donne, dans les cas simples, de meilleurs résultats : on fait agir sur le dérivé magnésien une formiamide disubstituée.

---

(1) Gattermann et Maffezoli, *Ber.*, t. XXXVI, 1902, p. 4152.

(2) Iotsitsch, *Soc. Phys. Chim. Russe*, t. XXXV, 1903, p. 1269 et *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXIV, 1905, p. 182.

(3) Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXIX, 1903, p. 1107, et t. XXXI, 1904, p. 1322.

Dans une première phase, celle-ci donne un dérivé complexe :

$$R - MgBr + H - CONR_1R_2 = R - CH\begin{cases} NR_1R_2 \\ OMgBr \end{cases}$$

Puis ce dérivé complexe est détruit par l'acide chlorhydrique étendu :

$$R - CH\begin{cases} NR_1R_2 \\ OMgBr \end{cases} + 2HCl$$
$$= R - CHO + NHR_1R_2, HCl + \tfrac{1}{2}(MgBr^2 + MgCl^2).$$

Un des avantages de la méthode est que l'aldéhyde ainsi obtenue, en solution dans l'éther, n'est accompagnée d'aucun produit volatil difficile à séparer.

Cette méthode, appliquée au dérivé magnésien de l'allylène qu'on a traité par la diéthylformiamide, n'a pas donné l'aldéhyde tétrolique, mais seulement l'amine

$$CH^3 - C \equiv C - \underset{\substack{| \\ N(C^2H^5)^2}}{CH} - C \equiv C - CH^3$$

qui résulte de la réaction suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 - C \equiv C - MgBr \\ CH^3 - C \equiv C - MgBr \end{matrix} + H - CON(C^2H^5)^2$$
$$= \begin{matrix} CH^3 - C \equiv C \\ CH^3 - C \equiv C \end{matrix}\Big\rangle CHN(C^2H^5)^2 + MgO + MgBr^2.$$

Cette réaction, d'ailleurs déjà signalée par Bouveault comme accessoire dans la préparation des aldéhydes simples, semble ici se produire seule.

3° Enfin, c'est par l'action des dérivés sodés acétyléniques sur le formiate d'éthyle que Moureu et Delange ont d'abord préparé plusieurs aldéhydes acétyléniques, comme on l'a rappelé dans l'Introduction. On pouvait donc espérer obtenir l'aldéhyde tétrolique en partant de l'allylène sodé : ici encore le résultat a été nul; on n'a même pu isoler aucun corps pur du produit de la réaction.

ACTION DU FORMIATE D'ÉTHYLE SUR LE BROMURE D'ALLYLÈNE-MAGNÉSIUM.

HEPTADIINE-2.3,5.6-OL-4.

$$CH^3 - C \equiv C - CHOH - C \equiv C - CH^3.$$

Le formiate d'éthyle (3^{mol}) dilué dans l'éther anhydre étant refroidi vers —25° dans un mélange de glace pilée et de chlorure de calcium cristallisé, on y introduit peu à peu 1^{mol} de bromure d'allylène-magnésium [1], préparé antérieurement (*voir* Chap. I). Pour éviter l'altération rapide à l'air de ce dérivé magnésien, on le transvase par un siphon : une des branches du siphon est formée, sur une longueur de quelques centimètres, par un tube de caoutchouc; une pince placée sur ce tube permet de régler l'écoulement à volonté. On agite continuellement pendant l'introduction du dérivé magnésien; un thermomètre permet de suivre la température du mélange ; on s'assure ainsi que, pendant la réaction, la température ne dépasse pas —20°. Les premières gouttes de dérivé magnésien, seules, produisent une réaction vive (due peut-être à une petite quantité d'eau ou d'alcool existant dans le formiate d'éthyle, malgré une purification préalable), puis la réaction se poursuit très calme avec production d'un dépôt solide blanc. Quand tout le dérivé magnésien est introduit on laisse revenir lentement le mélange à la température ordinaire, puis on le traite par l'eau acidulée, en refroidissant ; on perçoit alors, mais très faiblement, une odeur piquante due peut-être à des traces d'aldéhyde tétrolique. La couche éthérée, séchée au sulfate de soude, est fractionnée sous pression réduite après élimination

[1] De cette façon, le formiate d'éthyle est toujours en excès par rapport au dérivé magnésien, ce qui tend à favoriser la formation d'aldéhyde.

de l'éther et du formiate d'éthyle en excès. On recueille d'abord jusque vers 80° (sous 15mm) un liquide de point d'ébullition mal défini, d'où l'on n'a rien tiré, puis au-dessus le liquide qui distille cristallise dans le réfrigérant; ayant surchauffé le résidu final pour en tirer les dernières traces du produit cristallisé précédent, ce résidu s'est décomposé avec explosion.

Un simple lavage à l'éther de pétrole rend absolument blanc le produit solide obtenu; par une cristallisation dans le tétrachlorure de carbone on l'obtient en lamelles nacrées incolores (rappelant tout à fait les paillettes d'acide borique). Ces cristaux fondent à 105°-106°.

Analyse.

0g,2258 de substance ont donné 0g,1560 H^2O et 0g,6426 CO^2.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C^7H^8O
C....................	77,59	77,77
H....................	7,67	7,40

ACTION DE LA DIÉTHYLFORMIAMIDE SUR LE BROMURE D'ALLYLÈNE-MAGNÉSIUM.

DIÉTHYLAMINO-4-HEPTADIINE-2.3,5.6

$$\begin{array}{c} CH^3 - C \equiv C - \underset{\displaystyle N(C^2H^5)^2.}{\underset{|}{CH}} - C \equiv C - CH^3 \end{array}$$

La diéthylformiamide (1mol) diluée dans de l'éther anhydre est introduite peu à peu dans le dérivé magnésien de l'allylène (1mol) préparé antérieurement (*voir* Chap. I) : la réaction dégage peu de chaleur et se poursuit régulièrement à froid; au bout de quelques heures le mélange se prend en une masse solide surmontée d'une couche d'éther. On traite par l'eau la couche éthérée d'une part, et d'autre part la masse solide, après l'avoir finement

broyée; on dissout ensuite la magnésie dans la quantité juste nécessaire d'acide chlorhydrique, et l'on extrait à l'éther la couche aqueuse. A aucun moment on ne perçoit l'odeur piquante de l'aldéhyde tétrolique. Les solutions éthérées sont réunies, séchées au sulfate de soude, puis distillées; après le départ de l'éther on opère sous pression réduite. On recueille ainsi deux portions principales bouillant l'une de 58° à 65°, l'autre de 97° à 100° (sous 15^mm^). La première portion est formée principalement de diéthylformiamide inaltérée [1]; la deuxième, rectifiée de nouveau, bout à 99°-99°,5 sous 14^mm^-15^mm^. C'est un liquide incolore, huileux, d'odeur désagréable, insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides étendus et répandant des fumées blanches au voisinage d'acide chlorhydrique.

$$d_{18°}^{0°} = 0,871, \qquad n_{18°}^{D} = 1,477.$$

Il se colore assez rapidement en jaune brun, mais une redistillation montre que l'altération correspondante est faible.

Analyses.

I. $0^g,2218$ de substance ont donné $0^g,2118$ H^2O et $0^g,6550$ CO^2.

II. $0^g,2603$ » » $18^{cm^3},6$ d'azote humide à $16°,1$ et sous 761^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{11}H^{17}N$.
C	80,52	»	80,98
H	10,60	»	10.42
N	»	8,30	8,59

(1) Il suffit en effet pour la formation du corps obtenu, de 1^{mol} de diéthylformiamide pour 2^{mol} de dérivé magnésien; on doit donc retrouver ici théoriquemnet la moitié de la diéthylformiamide employée.

Dans la préparation précédente, une petite quantité de cette amine passe dans la solution aqueuse, à l'état de chlorhydrate, quand on dissout la magnésie dans l'acide chlorhydrique ; on peut l'extraire en distillant cette solution aqueuse avec de la potasse : la vapeur d'eau entraîne l'amine, et en même temps la diéthylamine provenant de la diéthylformiamide ; on les rassemble avec de l'éther et on les sépare ensuite facilement par distillation.

J'ai préparé quelques dérivés cristallisés de l'amine précédente :

Picrate $C^{11}H^{17}N$, $C^6H^2(OH)(NO^2)^3$. — Le picrate s'obtient immédiatement sous forme de précipité cristallin en mélangeant des solutions alcooliques de base et d'acide picrique ; on le purifie par cristallisation dans l'alcool, ce qui donne des aiguilles brillantes d'un beau jaune fondant à 169°.

Analyse.

$0^g,1592$ de substance on donné 20^{cm^3} d'azote humide à 20°,4 et sous 762^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{17}H^{20}O^7N^4$.
N	14,31	14,28

Chloroplatinate $2C^{11}H^{17}N$, $PtCl^4$, $2HCl + 2H^2O$. — A 1^g de base (2^{mol}), préalablement dissous dans 25^{cm^3} d'eau additionnés de la quantité suffisante d'acide chlorhydrique, on ajoute une solution de 1^g (1^{mol}) de chlorure de platine dans la même quantité d'eau. La solution obtenue dépose peu à peu de petits cristaux brillants orangés du chloroplatinate, contenant 2^{mol} d'eau de cristallisation. Ces cristaux abandonnés dans le vide sec perdent cette eau et deviennent opaques. Anhydres ou hydratés, ils se décomposent dès 120°.

Analyses.

I. $0^g,2808$ de substance (sel hydraté) perdent dans le vide sec $0^g,0132$ H^2O.

II. $0^g,2556$ de substance (sel hydraté) ont donné $0^g,0644$ Pt.

III. $0^g,2676$ de substance (sel anhydre) ont donné $0^g,0711$ Pt.

D'où, en centièmes,

Sel hydraté.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $2C^{11}H^{17}N, PtCl^4, 2HCl + 2H^2O$.
H^2O.	0,47	»	0,47
Pt...	»	25,19	25,25

Sel anhydre.

	Trouvé. III.	Calculé pour $2C^{11}H^{17}N, PtCl^4, 2HCl$.
Pt......	26,57	26,49

Iodéthylate $C^{11}H^{17}N, C^2H^5I$. — Le mélange de $1^g,5$ de base (1^{mol}) et $1^g,5$ d'iodure d'éthyle (un peu plus de 1^{mol}), abandonné en vase clos à la température ordinaire, se transforme en quelques jours en une masse solide. On lave ce solide à l'éther; on le dissout ensuite dans l'alcool, puis on le précipite de nouveau par addition d'éther sous forme d'une poudre blanche cristalline qui se décompose à 148°-150°.

Analyse.

$0^g,3172$ de substance ont donné $0^g,2336$ AgI.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{17}N, C^2H^5I$.
I...............	39,79	39,81

ACTION DE L'ALLYLÈNE SODÉ SUR LE FORMIATE D'ÉTHYLE.

L'allylène sodé [1] a été préparé en envoyant l'allylène desséché avec soin (*voir* Chap. I) dans un ballon contenant du sodium en fils au sein d'éther ou mieux de benzine anhydres.

L'absorption est très lente : au début l'allylène se dissout simplement dans le dissolvant, puis la réaction se manifeste par un échauffement spontané sensible du liquide. En même temps le sodium se colore en bleu, puis de sa surface se détache peu à peu une poudre qui se rassemble au fond du ballon. On n'observe pas de dégagement sensible d'hydrogène; il est vraisemblable qu'une quantité correspondante d'allylène est en même temps hydrogénée. Finalement, quand le sodium a disparu, on a au fond du ballon une poudre d'un blanc grisâtre qu'on sépare par décantation et qu'on lave ensuite à deux reprises à l'éther anhydre; on la sèche enfin rapidement.

Cette poudre, examinée au microscope polarisant, présente nettement une structure cristalline; elle brûle d'une façon un peu explosive avec une flamme jaune et un abondant dépôt de charbon; elle s'altère à l'air humide en répandant l'odeur d'allylène; enfin l'eau la décompose instantanément avec formation de soude et effervescence d'allylène précipitant en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal. Bien qu'on n'ait pas fait d'analyse de cette poudre, les propriétés précédentes prouvent bien qu'elle est constituée essentiellement par le dérivé sodé

$$CH^3 - C \equiv C - Na.$$

L'allylène sodé ainsi obtenu réagit sur le formiate d'éthyle : le mélange brunit, et tend à s'échauffer nota-

(1) Déjà préparé par LAGERMARK, *Ber.*, t. XII, 1879, p. 853.

blement. En opérant sur une très petite quantité de matière, et traitant par l'eau presque immédiatement, on perçoit parfaitement l'odeur piquante de l'aldéhyde tétrolique. Mais si l'on essaie d'opérer sur une masse un peu plus considérable, on constate que les premières portions d'allylène sodé introduites dans le formiate d'éthyle semblent seules réagir, l'action semble ensuite s'arrêter ou plutôt il se produit alors lentement une réaction différente qui transforme peu à peu le mélange en une masse viqueuse brune dont il a été impossible d'extraire aucun produit défini.

APPENDICE.

Observations relatives aux réfractions moléculaires.

Un certain nombre de composés liquides ont été obtenus dans le cours de ce travail; plusieurs de ces composés ayant des constitutions où interviennent des doubles et des triples liaisons il était intéressant de rechercher s'il y avait accord entre les valeurs de la réfraction moléculaire déduites de la formule de Lorentz

$$\left(\mathrm{RM} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{\mathrm{M}}{\mathrm{D}}\right)$$

et celles qu'on peut calculer *a priori* à l'aide des réfractions atomiques et des coefficients caractérisant les doubles ou les triples liaisons. Les résultats sont compris dans le Tableau ci-après ; les valeurs des réfractions atomiques utilisées sont les valeurs classiques données par Brühl, le coefficient adopté par les triples liaisons est celui donné par Moureu (1).

(1) MOUREU, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXV, 1906, p. 37.

			Réfractions moléculaires déduites de la formule de Lorentz.	Réfractions moléculaires calculées.
Acétal α-bromocrotonique $CH^3 - CH = CBr - CH(OC^2H^5)^2$	$d^{0°}_{21°} = 1,2255$	$n^D = 1,4565$	49,51	49,77
Acétal tétrolique $CH^3 - C \equiv C - CH(OC^2H^5)^2$ Préparé par l'aldéhyde crotonique	$d^{0°}_{16°} = 0,9026$	$n^D_{16°} = 1,4271$	40,40	40,41
Acétal tétrolique $CH^3 - C \equiv C - CH(OC^2H^5)^2$ Préparé par l'allylène	$d^{0°}_{16°} = 0,9012$	$n^D_{16°} = 1,4269$	40,44	
Acétal β-éthoxycrotonique $CH^3 - C(OC^2H^5) = CH - CH(OC^2H^5)^2$	$d^{0°}_{21°} = 0,908$	$n^D_{21°} = 1,430$	53,48	52,79
Aldéhyde α-bromocrotonique $CH^3 - CH = CBr - CH = O$	$d^{0°}_{23°} = 1,566$	$n^D_{23°} = 1,5165$	31,04	28,18
Aldéhyde tétrolique $CH^3 - C \equiv C - CH = O$	$d^{0°}_{17°} = 0,9265$	$n^D_{17°} = 1,4467$	19,60	18,81
Ethoxy-1-butène-1.2-ine-3.4 $CH \equiv C - CH = CH(OC^2H^5)$	$d^{0°}_{19°,5} = 0,862$	$n^D_{19°,5} = 1,462$	30,62	29,12

L'examen de ce Tableau conduit aux constatations suivantes :

1° L'accord est satisfaisant pour les premiers corps; pour l'acétal β-éthoxycrotonique, on observe cependant déjà une *exaltation* un peu anormale de la réfraction moléculaire calculée par la formule de Lorentz par rapport à la valeur déduite des réfractions atomiques ;

2° Pour les trois derniers corps, on observe des exaltations très nettes [1] : ces trois corps présentent dans leurs formules des groupements $= C - C =$ ou $\equiv C - C =$. Or, on a constaté fréquemment que la présence de ces groupements provoque une semblable exaltation de la réfraction moléculaire. Je me bornerai à citer à ce sujet les résultats de Brühl [2].

On n'a pas fait figurer de corps azotés dans le Tableau précédent; la réfraction atomique de l'azote étant encore mal connue, il est impossible de faire des vérifications. On peut noter cependant que si l'on calcule avec les nombres donnés au Chapitre III, la réfraction moléculaire de la 2-butinalhydrazine, la valeur trouvée (25,93) est très notablement distincte de la valeur (23,35) qu'on calcule pour son isomère le 5-méthylpyrazol à l'aide des données physiques relatives à ce corps.

---

(1) L'indice et la densité n'ont été mesurés, pour les autres aldéhydes acétyléniques connues, que dans le cas de l'aldéhyde phénylpropiolique; la valeur de la réfraction moléculaire qui en résulte présente une exaltation de 3,535, valeur particulièrement élevée, mais qui s'explique par la présence d'un groupe phényle dans la molécule (Moureu, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXV, 1906, p. 37.

(2) Brühl, *J. Pr.*, t. I, 1894, p. 119.

CONCLUSIONS.

En résumé :

I. J'ai préparé l'acétal tétrolique

$$CH^3 - C \equiv C - CH\,(OC^2H^5)^2$$

par deux méthodes très différentes, à partir de l'aldéhyde crotonique, ou à partir de l'allylène.

II. Par hydrolyse de cet acétal, j'ai obtenu l'aldéhyde tétrolique $CH^3 - C \equiv C - CHO$ encore inconnue. J'ai vérifié sur cette aldéhyde quelques propriétés observées sur les aldéhydes acétyléniques connues antérieurement, mais j'ai surtout étudié l'action des réactifs azotés de la fonction aldéhydique. Les résultats obtenus complètent sur plusieurs points les résultats antérieurs :

1° Certains réactifs (semicarbazide, uréthane) donnent des dérivés normaux très stables, permettant le retour à l'aldéhyde par hydrolyse ;

2° L'hydroxylamine et l'hydrazine donnent aussi les dérivés normaux (oxime, dérivé hydrazinique), mais ceux-ci sont assez instables et se transforment facilement en des isomères cycliques très stables (méthylisoxazol, méthylpyrazol). Ces derniers peuvent être considérés comme dérivant normalement de l'aldéhyde acétylacétique $CH^3 - CO - CH^2 - CHO$. La semicarbazone tétrolique elle même a pu être isomérisée d'une façon semblable, quoique plus difficilement : elle se transforme alors en méthylpyrazolcarbonamide ;

3° D'autres réactifs enfin, tels que la phénylhydrazine et l'aniline donnent immédiatement des produits qu'on peut considérer comme dérivant de l'aldéhyde acétylacétique ; il est vraisemblable que leur formation est pré-

cédée de celle d'un dérivé acétylénique normal très instable dans le cas actuel.

III. Par analogie avec des travaux antérieurs, j'ai réussi à fixer sur l'acétal tétrolique une molécule d'alcool. J'ai ainsi obtenu l'acétal-β-éthoxycrotonique

$$CH^3 - C(OC^2H^5) = CH - CH(OC^2H^5)^2$$

dont l'hydrolyse conduit au triacétylbenzène, produit de polymérisation de l'aldéhyde acétylacétique. La formation transitoire de cette aldéhyde est d'ailleurs certaine; j'ai pu en préparer quelques dérivés.

IV. Diverses observations m'ont conduit à étudier l'action de la potasse sèche sur l'acétal tétrolique à température élevée; cette action est assez remarquable, puisqu'elle transforme l'acétal tétrolique en un corps acétylénique vrai. Cette transformation ne se réduit d'ailleurs pas à une isomérisation ; il y a départ d'une molécule d'alcool, et le corps obtenu a la constitution

$$CH \equiv C - CH = CH(OC^2H^5).$$

L'hydrolyse de ce corps semblerait devoir conduire à l'aldéhyde $CH \equiv C - CH^2 - CHO$, mais dans toutes les réactions essayées le produit d'hydrolyse a toujours réagi à la fois par sa fonction aldéhydique et par sa fonction acétylénique.

V. L'un des procédés de préparation de l'acétal tétrolique donne comme produit intermédiaire l'acétal-α-bromocrotonique $CH^3 - CH = CBr - CH(OC^2H^5)^2$, ce qui m'a permis d'isoler l'aldéhyde correspondante.

J'ai étudié l'action de cette aldéhyde sur l'hydroxylamine, l'hydrazine, la phénylhydrazine, la semicarbazide, l'uréthane. Les résultats obtenus diffèrent d'un réactif

à l'autre : tantôt on obtient le dérivé normal stable; tantôt celui-ci est instable et se transforme aisément, par élimination d'acide bromhydrique, en dérivé de l'aldéhyde acétylacétique (comme si l'on était parti d'aldéhyde tétrolique); tantôt enfin on obtient des produits de condensation plus complexes.

J'ai également condensé l'aldéhyde α-bromocrotonique avec l'acide malonique et l'acide cyanhydrique, ce qui a conduit normalement à des acides bromosorbique et bromangélactique.

SUR LES OXYCHLORURES DE ZIRCONIUM;

PAR M. ED. CHAUVENET.

On n'a jamais pu isoler l'oxychlorure anhydre $ZrOCl^2$; cependant, on a décrit six hydrates différents de cette combinaison, à

9 (1), 8 (2), 6,5 (3), 6 (4), 4,5 (5) et $3H^2O$ (6).

Les deux premiers s'obtiendraient toutes les fois qu'on évapore, soit à froid, soit à chaud, mais en évitant l'ébullition, une dissolution aqueuse de $ZrCl^4$ ou encore une dissolution chlorhydrique d'hydrate de zirconium. Les hydrates à 6,5 à 6 et à 4,5 H^2O prendraient naissance, ou bien en déshydratant à des températures convenables les corps à 9^{mol} ou à 8^{mol} d'eau, ou bien en additionnant de HCl

(1) HERMANN, *Jahr.*, 1866, p. 189 et 191.

(2) et (3) PAYKUL, *Jahr.*, 1873, p. 263 et 1879, p. 241.

(4) VENABLE et BASKERVILLE, *J. am. Chem, Soc.*, t. XIX, 1897, p. 12 et t. XX, 1898, p. 321.

(5) MELLISS, *Z. Chem.*, 2e série, t. VI, 1870, p. 296.

(6) VENABLE, *loc. cit.*

une dissolution chlorhydrique de $Zr(OH)^4$. Enfin, en ajoutant un excès de HCl à une dissolution saturée d'oxychlorure de zirconium, on précipiterait, d'après Venable, le composé à $3H^2O$; cette combinaison s'obtiendrait de même en desséchant à 100° les hydrates précédents dans un courant de gaz chlorhydrique. Outre ces dérivés, on a signalé l'existence d'autres combinaisons oxychlorées du zirconium tout à fait différentes des hydrates précédents, telles que $ZrCl^4, 2ZrO^2$ (1), $ZrCl^4, 3ZrO^2$ (2) et $3ZrCl^4, ZrO^2$ (3) : la première s'obtiendrait en chauffant ou bien en traitant par un alcali les cristaux d'oxychlorure de zirconium.

$ZrCl^4, 3ZrO^2$ constituerait le précipité qui se forme, quand on ajoute de l'éther à une dissolution alcoolique de $ZrOCl^2, nH^2O$. Enfin, Troost et Hautefeuille ont mentionné la formation d'un produit volatil répondant à la formule $3ZrCl^4, ZrO^2$, lorsqu'on chauffe au rouge du chlorure de zirconium dans un courant d'oxygène.

Il y a lieu de faire les remarques suivantes :

1° Les hydrates à 6 et à $6,5\,H^2O$ ne diffèrent l'un de l'autre que par $0^{mol},5$ d'eau; on pouvait donc se demander si ces produits sont vraiment des composés différents; la même question se posait à propos des combinaisons à 8 et à $9H^2O$; par suite, il était nécessaire, d'une part, de vérifier l'existence de ces corps, et, d'autre part, de mieux préciser les conditions de leur formation;

2° Les formules de constitution des trois oxychlorures complexes anhydres laissaient penser que ces produits résultent de l'union du chlorure de zirconium avec la zircone. Or, s'il en était ainsi, on ne saurait expliquer ni les différents modes de décomposition des hydrates du

(1) HERMANN, *loc. cit.*

(2) ENDEMANN, *J. prak. Chem.*, t. II, XI, 1875, p. 219.

(3) TROSST et HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus*, t. LXXIII, 1896, p. 563.

chlorure de zirconyle, ni certains faits que je vais exposer un peu plus bas. Pour ces motifs, il m'a paru utile de reprendre cette étude; j'ai essayé d'abord de reproduire tous les dérivés oxychlorés du zirconium, soit hydratés, soit anhydres et d'en compléter la série, et j'ai cherché ensuite à attribuer aux oxychlorures complexes une constitution mieux conforme à l'interprétation des faits expérimentaux.

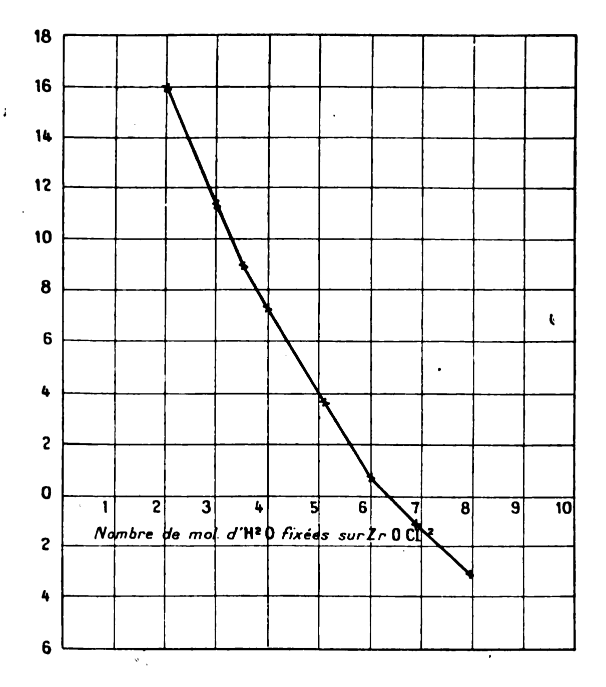
Hydrates du chlorure de zirconyle. — C'est la méthode thermochimique que j'ai utilisée pour déterminer l'existence des hydrates du chlorure de zirconyle. Dans ce but, j'ai construit la courbe dont les coordonnées sont, d'une part, les chaleurs de dissolution exprimées en grandes calories et, de l'autre, les poids moléculaires des différents mélanges d'eau et d'oxychlorure de zirconium correspondant à tous les hydrates possibles.

Les points qui correspondent aux mélanges à 6,5, 4,5, $3H^2O$, etc. se placent exactement sur les droites; au contraire, les seuls points anguleux observés correspondent aux produits à 2, 3,5, 6 et $8H^2O$. Il ne me restait donc plus qu'à retrouver expérimentalement les combinaisons signalées par l'examen de la courbe.

L'évaporation à froid ou à chaud d'une dissolution aqueuse de $ZrCl^4$ ou encore d'une dissolution chlorhydrique de $Zr(OH)^4$, laisse déposer un produit se présentant tantôt en belles aiguilles, tantôt en gros cristaux, lesquels, pulvérisés et desséchés à 15° à l'air ordinaire, jusqu'à poids constant, répondent à la formule $ZrOCl^2$, $8H^2O$. Contrairement à ce qui a été décrit, on peut atteindre l'ébullition de la dissolution sans modifier la composition des cristaux qui se déposent par refroidissement de la liqueur; contrairement aussi à l'indication de Venable, ces cristaux ne constituent point des mélanges complexes de chlorures et d'oxychlorures, ils possèdent

une constitution bien certaine et toujours constante, quelle que soit la température à laquelle a été opérée l'évaporation.

$ZrOCl^2, 8H^2O$ est très soluble dans l'eau, moins



soluble dans une dissolution chlorhydrique et presque insoluble dans HCl concentré; aussi est-il évident que l'addition d'acide chlorhydrique à une dissolution saturée d'oxychlorure produira un précipité, lequel, séché à l'air ordinaire, est d'ailleurs uniquement constitué par l'hydrate à $8H^2O$ (et non par celui à $3H^2O$, ainsi que cela a été décrit).

Les cristaux peuvent être desséchés à l'air (à la condition de ne pas dépasser 50°), ils se déshydratent sans jamais perdre d'acide chlorhydrique. Dans l'air sec, ils s'effleurissent rapidement, et la perte de poids s'arrête

quand la composition de la substance est celle de $ZrOCl^2$, $6H^2O$; la déshydratation va plus loin à 15° dans le vide sec; on obtient alors comme limite l'hydrate $ZrOCl^2$, $3,5H^2O$; cette même combinaison prend encore naissance lorsqu'on chauffe à 50° dans un courant d'air sec le corps à $8H^2O$ ou bien celui à $6H^2O$.

Lorsqu'on soumet l'un quelconque des hydrates précédents à l'action de la chaleur (100° à 150°) dans le but d'en poursuivre la déshydratation, on observe deux réactions tout à fait différentes, selon que l'opération se fait à l'air, ou bien selon qu'elle se fait dans un courant de gaz chlorhydrique. Dans le premier cas, 1^{mol} de $ZrOCl^2$, réagissant avec H^2O, donne 1^{mol} de ZrO^2, laquelle se combine avec $ZrOCl^2$ et H^2O selon la réaction suivante :

$$2ZrOCl^2, 3,5ZH^2O = ZrOCl^2, ZrO^2, H^2O + 2HCl + 5H^2O.$$

Résultats de l'analyse :

Zr pour 100	56,68	au lieu de	57,05
Cl »	22,17	»	22,32

Dans un courant d'acide chlorhydrique, il y a simplement départ d'eau, d'où il résulte la formation d'une nouvelle combinaison $ZrOCl^2$, $2H^2O$ (1).

C'est le dernier terme d'hydratation du chlorure de zirconyle, car, dès qu'on dépasse 150°, $ZrOCl^2$, $2H^2O$ perd en partie son eau, laquelle, devenue libre, réagit avec la substance pour donner la série des combinaisons complexes sur lesquelles je vais bientôt revenir. Toutefois, il n'est pas possible, par cette méthode, d'obtenir $ZrOCl^2$ anhydre.

Résultats thermiques :

---

(1) On ne constate jamais dans cette réaction la formation de $ZrCl^4$, contrairement à ce qui a été décrit.



	Chaleur de dissolution.	Chaleur de fixation. de n^{mol} de H^2O sur $ZrOCl^2, 2H^2O$.	de n'^{mol} de H^2O sur l'hydrate précédent.	de 1^{mol} de H^2O sur l'hydrate précédent.
	Cal	Cal	Cal	Cal
$ZrOCl^2, 2H^2O + Aq$..	+16	»	»	»
$ZrOCl^2, 3,5H^2O + Aq$..	+ 9	7	7	4,66
$ZrOCl^2, 6H^2O + Aq$..	+ 0,7	15,3	8,3	3,32
$ZrOCl^2, 8H^2O + Aq$..	+ 3	19	3,7	1,85

Les seuls hydrates définis du chlorure de zirconyle que j'ai trouvés dans les conditions expérimentales dans lesquelles je me suis placé sont donc les suivants :

$$ZrOCl^2, 2H^2O; \quad ZrOCl^2, 3,5H^2O;$$
$$ZrOCl^2, 6H^2O; \quad ZrOCl^2, 8H^2O.$$

Oxychlorures complexes de zirconium. — J'ai indiqué qu'on en a signalé trois : $ZrCl^4, 2ZrO^2$, $ZrCl^4, 3ZrO^2$ et $3ZrCl^4, ZrO^2$.

La combinaison d'Hermann n'existe pas; j'ai vérifié, en effet, que ni l'action de la chaleur, ni celle des alcalis ne transforment l'oxychlorure de zirconium en $ZrCl^4$, $2ZrO^2$. Quant à l'oxychlorure de Troost et Hautefeuille, je n'ai pu le reproduire; en faisant passer un courant d'oxygène sec sur $ZrCl^4$ porté à des températures comprises entre 600° et 750°, il se volatilise rapidement dans les parties froides du tube un produit qui n'est autre que $ZrCl^4$. Après l'expérience, on retrouve dans la nacelle un faible résidu de zircone (2 à 3 pour 100 du poids de chlorure employé), provenant de l'action de l'oxygène sur le chlorure de zirconium; en effet, une minime partie de celui-ci a pu être transformée avant sa volatilisation en $Cl^4 + ZrO^2$, ou bien encore en $Cl^2 + ZrOCl^2$ (lequel se scinde immédiatement en $ZrCl^4 + ZrO^2$).

Je ne parlerai pas de ces deux oxychlorures dont l'exis-

tence est négative pour l'un et douteuse pour l'autre. Au contraire, la combinaison d'Endemann $Zr^4O^6Cl^4$ peut être reproduite à volonté, à la condition cependant de modifier les indications décrites par cet auteur; en effet, le produit précipité par l'éther et desséché à l'air sec est hydraté, il retient 3^{mol} d'eau et l'analyse lui attribue la composition $Zr^4O^6Cl^4, 6H^2O$ ou $2(Zr^2O^3Cl^2, 3H^2O)$; il ne devient anhydre qu'en le soumettant à l'action de la chaleur. J'ai obtenu un oxychlorure hydraté de composition identique à celui du précédent en chauffant à 150° $ZrOCl^2, 2H^2O$ dans un courant de gaz chlorhydrique selon la réaction :

$$2\,ZrOCl^2, 2\,H^2O = ZrOCl^2, ZrO^2, 3\,H^2O + 2\,HCl.$$

A une température plus élevée (230°), cet hydrate perdant ses 3^{mol} d'eau donne naissance à l'oxychlorure d'Endemann, auquel (pour les raisons que je vais développer dans la suite) il convient de donner la constitution $ZrOCl^2ZrO^2$.

Cette combinaison résiste à l'action de la chaleur jusqu'au rouge; mais à partir de 600° elle se scinde en $ZrCl^4$, volatil et ZrO^2 qui reste dans la nacelle :

$$2\,ZrOCl^2, ZrO^2 = ZrCl^4 + 3\,ZrO^2.$$

Cette réaction (laquelle permet d'obtenir du chlorure de zirconium au moyen d'un produit hydraté) a été considérée à tort comme un exemple de préparation des chlorures anhydres par dessiccation à chaud dans une atmosphère chlorhydrique des hydrates correspondants. Elle constitue en réalité un exemple du mode de formation de certains halogénures volatils, lequel consiste à décomposer par la chaleur les oxyhalogénures dans une atmosphère quelconque (à la condition toutefois que celle-ci soit exempte de gaz susceptible de réagir avec le sel haloïde).

L'eau décompose $ZrOCl^2, ZrO^2, 3H^2O$, tandis qu'elle est sans action sur $ZrOCl^2, ZrO^2$; l'acide chlorhydrique étendu dissout facilement l'une et l'autre de ces deux combinaisons.

Il reste enfin à justifier que la constitution que j'attribue à ces dérivés est bien celle qui leur convient : d'une part l'eau dissocie l'oxychlorure hydraté $Zr^2O^3Cl^2, 3H^2O$ en une partie soluble ($ZrOCl^2$ ou bien $ZrCl^4$) et en ZrO^2 insoluble ; sachant que $ZrCl^4, 3ZrO^2, 6H^2O$ contient 51,92 pour 100 de zircone, tandis que $2(ZrOCl^2, ZrO^2$ $3H^2O)$ n'en renferme que 34,65 pour 100, il sera facile d'assigner à cette combinaison l'une ou l'autre des deux constitutions possibles; or, j'ai trouvé expérimentalement un résidu de ZrO^2 égal à 33,63 pour 100 (1) du poids de substance projetée dans l'eau.

D'autre part, nous avons déterminé, M. Boll (2) et moi, la conductivité moléculaire des dissolutions dix-millinormales de $ZrCl^4$, de $ZrOCl^2, 8H^2O$ et de $Zr^2O^3Cl^2$, $3H^2O$. Les résultats de nos mesures sont les suivants :

	Conductibilité moléculaire.
Pour $ZrCl^4$	1081
» $Zr^2O^3Cl^2, 3H^2O$	717 (3)
» $ZrOCl^2, 8H^2O$	514

Il résulte que la conductivité de $Zr^2O^3Cl^2, 3H^2O$ est nettement différente de celle de $ZrCl^4$; or, *il en serait autrement*, si l'oxychlorure précédent provenait de l'union de $ZrCl^4$ avec ZrO^2; si cette combinaison avait, en effet,

(1) Ce nombre est un peu différent du nombre théorique, parce que ZrO^2 est un peu soluble dans $ZrOCl^2$.

(2) Ces mesures ont été faites suivant la méthode électromagnétique de M. Boll, *Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 349.

(3) $Zr^2O^3Cl^2, 3H^2O$ a une conductivité moléculaire un peu différente de celle de $ZrOCl^2, 8H^2O$ à cause de la solubilité de ZrO^2 dans $ZrOCl^2$.

une telle constitution, sa conductivité devrait être ***au moins égale à celle de*** $ZrCl^4$, tandis que ***l'expérience montre le contraire.***

J'ajouterai enfin que $ZrCl^4$, s'hydrolysant très rapidement (¹), il est inadmissible de concevoir une combinaison contenant du chlorure de zirconium, associé avec de l'eau. Ces faits autorisent donc à attribuer à cet hydrate la constitution d'un oxychlorure $ZrOCl^2, ZrO^2, 3H^2O$ et non celle d'un chlorure combiné à la zircone et à l'eau. En raisonnant par analogie, la formule du produit anhydre (lequel prend naissance par dessiccation du dérivé hydraté précédent) doit être $ZrOCl^2, ZrO^2$ et non $\frac{1}{2}(ZrCl^4, 3ZrO^2)$. Ces différents résultats enlèvent toute incertitude sur la constitution de ces oxychlorures complexes.

En résumé, le zirconium fournit deux séries de combinaisons oxychlorées : les unes sont les hydrates du chlorure de zirconyle $ZrOCl^2$ (lequel ne paraît pas devoir exister anhydre)

$$ZrOCl^2, 2H^2O; \quad ZrOCl^2, 3{,}5H^2O;$$
$$ZrOCl^2, 6H^2O; \quad ZrOCl^2, 8H^2O.$$

les autres sont les hydrates de l'oxychlorure complexe $ZrOCl^2, ZrO^2$, lequel a pu être isolé

$$ZrOCl^2, ZrO^2; \quad ZrOCl^2, ZrO^2, H^2O; \quad ZrOCl^2, ZrO^2, 3H^2O.$$

Enfin, l'action de la chaleur décompose $ZrOCl^2, ZrO^2$ en $ZrCl^4$ volatil et ZrO^2 fixe, réaction qui permet de préparer le chlorure de zirconium au moyen d'un produit obtenu lui-même par voie humide.

(¹) Les mesures de conductivité indiquent que 90 pour 100 environ de $ZrCl^4$ s'hydrolysent instantanément dès que la substance se trouve en contact avec l'eau; la vitesse de cette transformation n'a pas permis de vérifier l'ordre de la réaction; j'espère pouvoir le déterminer prochainement par une autre méthode.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.



ESSAI DE MESURE DE LA COHÉSION DIÉLECTRIQUE D'UN GAZ RARE AVEC DE PETITES QUANTITÉS DE MATIÈRE. EFFET DE LA POLARISATION DIÉLECTRIQUE DE LA PAROI;

PAR M. E. BOUTY.

I.

1. Les mesures de cohésion diélectrique que j'ai publiées antérieurement ont été obtenues à l'aide d'un ballon plat de 8^{cm} de diamètre, transversalement au champ, et de $5^{cm},5$ environ, dans le sens du champ, placé entre les plateaux d'un condensateur suffisamment large. Pour obtenir, à l'intérieur de ce ballon et du manomètre avec lequel il communique, une pression de 30^{cm} à 40^{cm} de mercure souvent nécessaire, dans le cas d'un gaz rare, pour fixer avec précision la valeur de la cohésion diélectrique, il faut employer 200^{cm^3} à 250^{cm^3} de gaz. Serait-il possible, en réduisant beaucoup la dimension des appareils, d'obtenir, sinon les valeurs exactes de la cohésion, du moins des indications utilisables pour suivre les phases de la purification d'un gaz rare ou pour évaluer grossièrement la composition d'un mélange de deux gaz connus?

2. Je dois rappeler que, pour fixer la valeur d'un champ critique, on établit entre les plateaux du condensateur des différences de potentiel croissantes, alternativement dans un sens et dans le sens opposé, jusqu'à ce qu'on observe à l'intérieur du ballon, à l'instant de la production du champ, une lueur perceptible. En général, cette lueur se reproduit plus brillante quand on renverse le champ et peut être ainsi observée autant de fois qu'on veut.

De la comparaison des champs critiques correspondant à diverses valeurs de la pression du gaz, on déduit la cohésion diélectrique.

3. J'ai d'abord essayé de remplacer le ballon plat par une petite ampoule sphérique de 1^{cm} de diamètre extérieur. En élevant progressivement les champs alternés qui agissent sur l'ampoule, on finit bien par observer, à son intérieur, comme une très petite étoile, parfois assez brillante, mais fort capricieuse. Son éclat n'atteint pas toujours le seuil de la sensation lumineuse. En ce cas, la décharge, demeurée invisible, peut cependant avoir modifié, d'une manière durable, les propriétés de la paroi. On sera conduit à essayer, sans succès, des champs de plus en plus forts, peut-être même jusqu'à doubler le champ minimum réellement nécessaire à la production de la première décharge. Les essais sont donc particulièrement pénibles.

Tout ce qu'on en peut retenir, c'est que le plus petit champ efficace ainsi mesurable est très supérieur au champ critique normal, c'est-à-dire à celui qu'on mesurerait, pour le même gaz à la même pression, avec un grand ballon. Ainsi, un certain échantillon de néon impur, à la pression de $51^{cm},2$, a donné, dans deux essais indépendants, une étoile nettement perceptible pour des champs de 2450 et de 2700 volts par centimètre, tandis que, d'après des expériences antérieures relatives à ce même échantillon, le champ critique normal serait de 975 volts seulement.

4. J'ai pu obtenir un certain nombre de mesures utilisables avec une ampoule de $1^{cm},8$ de diamètre extérieur. Le même néon m'a, en effet, fourni les nombres suivants, dont la régularité est évidente :

Pression p en centimètres de mercure.	Champ critique Y à 17° :		
	observé.	calculé.	différence.
9,65	1010	988	—22
21,55	1400	1416	+16
29,00	1695	1685	—10
41,50	2115	2135	+20

Les nombres de la troisième colonne ont été calculés par la formule empirique

(1) $$Y = 641 + 36p,$$

qui représente très correctement les mesures.

5. Pour le même gaz, dans les conditions normales, on avait trouvé pour le champ critique y

(2) $$y = 118 + 16,8p.$$

Les coefficients de ces deux formules linéaires ne sont pas proportionnels. Le rapport des termes constants est 5,43; celui des coefficients de p (cohésions diélectriques apparente et normale) n'est que 2,14.

Mais, si au lieu de comparer les champs Y et y, on compare les différences de potentiel YE, ye, entre les deux points de la masse gazeuse les plus éloignés dans le sens du champ, les formules (1) et (2) donnent

(1 *bis*) $$YE = 1154 + 36pE, \quad E = 1^{cm},8,$$

(2 *bis*) $$ye = 649 + 16,8pe; \quad e = 5^{cm},5.$$

Le rapport 1,74 des termes constants est bien plus voisin du rapport 2,14 des coefficients de pe (cohésions diélectriques apparente et normale).

Nous reviendrons ultérieurement sur ces résultats (§ 10, 25 et suivants).

6. Avec la même ampoule de $1^{cm},8$ j'ai fait encore des

essais sur divers échantillons de néon ou d'hélium, avec des succès partiels, toutefois sans obtenir d'autres séries de mesures vraiment dignes d'être conservées. Mais on pouvait espérer qu'en augmentant encore un peu la dimension des ampoules on atteindrait le résultat désiré. Peut-être eût-il suffi de porter leur diamètre à $2^{cm},5$. J'ai préféré dépasser cette limite en faisant surtout porter l'économie d'espace sur le manomètre et sur les parties accessoires de l'appareil. Je me suis arrêté à la disposition suivante.

7. Un petit ballon de 3^{cm} de diamètre extérieur est en relation, par un tube capillaire, avec un manomètre à air libre de 2^{mm} de diamètre, à cuvette mobile. La branche du manomètre en relation avec le ballon porte, à sa partie supérieure, trois renflements sphériques de $4^{cm},2$, $2^{cm},8$ et $2^{cm},2$ de diamètre extérieur, du plus bas au plus haut. Ces dimensions sont telles que si, par le jeu de la cuvette, on amène le mercure à affleurer successivement dans les portions rectilignes du tube manométrique intermédiaires aux renflements, la pression du gaz refoulé dans le ballon croît sensiblement en progression arithmétique. L'appareil, suffisamment robuste, ne comporte que deux robinets, l'un pour l'introduction, l'autre pour l'extraction du gaz.

8. Dans le ballon de 3^{cm}, ce n'est plus une étoile qu'on aperçoit. La lueur, d'étendue très appréciable, parfois seulement soupçonnée au premier essai, se montre en général, dès qu'on renverse le champ, avec un éclat suffisant pour ne laisser à l'expérimentateur aucun doute.

Avec un gaz aussi lumineux que le néon, les observations sont presque aussi aisées que dans les conditions normales.

9. Pour montrer la confiance que doivent inspirer

les mesures, je donnerai le détail de quatre séries correspondant à diverses prises de néon *empruntées à une même éprouvette* :

Pression p en centimètres.	Champ critique Y observé.	calculé.	différence.
10,92	425	405	—20
23,60	640	631	— 9
35,95	835	851	+16
49,68	1100	1095	— 5
11,00	390	407	+17
14,65	525	532	+ 7
32,75	830	841	+11
49,95	1145	1129	—16
69,10	1465	1469	+ 4
15,30	550	542	— 8
19,35	595	614	+19
41,73	1005	1013	+ 8
63,90	1430	1396	—34
87,00	1805	1819	+14
41,73	1020	1013	— 7
19,70	615	621	+ 6
23,40	700	687	—13
47,50	1150	1108	—42
76,67	1590	1619	+29
104,17	2100	2100	0
23,52	680	689	+ 9

Pour le calcul de chaque série (troisième colonne), on a fait usage d'une formule empirique linéaire indépendante dont les constantes ont été choisies de manière à annuler sensiblement l'erreur moyenne calcul — observation correspondante. Ces formules sont

$$(3)\qquad \begin{cases} Y_1 = 211 + 17,8p, \\ Y_2 = 281 + 17,1p, \\ Y_3 = 270 + 17,8p, \\ Y_4 = 277 + 17,5p. \end{cases}$$

De la première à la seconde série, on constate un accroissement assez fort du terme constant, qui ne varie plus sensiblement de la seconde à la troisième et à la quatrième série.

Quant au coefficient du terme en p (cohésion diélectrique apparente), il oscille si peu autour de la valeur moyenne 17,5 qu'on peut reprendre tous les calculs avec cette valeur unique à la condition d'altérer légèrement, en compensation, la valeur des termes constants. Les résultats demeurent tout aussi bons.

10. Le même néon, dans les conditions normales, avait donné

$$y = 91 + 10p. \tag{3 bis}$$

Le rapport du terme constant moyen des formules (3) au terme constant de la formule (3 *bis*) est 2,70; celui des cohésions apparente et normale, 1,75. Mais si, comme précédemment, au lieu de Y et de y, on compare YE et ye, le rapport 1,53 des nouveaux termes constants se rapproche sensiblement du rapport 1,75 des cohésions (*voir* § 5 et 25).

11. Remarquons que la première série de mesures du paragraphe 9, limitée aux pressions de 11^{cm} à 50^{cm} environ, suffisait déjà pour fixer la cohésion diélectrique apparente avec une erreur relative de $\frac{17,8 - 17,5}{17,5}$, c'est-à-dire de 1,7 pour 100. Cette série avait exigé l'emploi de 9^{cm^3} de gaz. Il n'est pas douteux que, si l'on n'en eût pris que 5^{cm^3} à 6^{cm^3} et à la condition de faire dix mesures par exemple (au lieu de cinq que comportait cette première série), on aurait obtenu la même précision relative.

Il suffit donc d'employer 5^{cm^3} à 6^{cm^3} de néon au lieu de 200^{cm^3} ou 250^{cm^3} pour être en mesure de calculer une

cohésion diélectrique apparente bien déterminée, avec une erreur qui n'atteint pas 2 pour 100.

12. Il est clair qu'en étudiant avec le même ballon de 3^{cm} une série de gaz de cohésion diélectrique connue, on pourra dresser une table de correction suffisamment exacte pour l'usage courant.

Les expériences que j'ai réalisées dans ce but ont porté sur divers échantillons de néon, d'hélium, d'argon plus ou moins purs, ainsi que sur l'hydrogène et l'air. Elles donnent lieu aux observations suivantes.

13. Les gaz rares employés avaient été préparés et étudiés en 1910-1911. Les mesures de cohésion, qui, à cette époque, avaient porté sur un très grand nombre d'échantillons, avaient été nécessairement un peu rapides. Cependant, les valeurs de la cohésion vraie b ont dû être, *à ce moment-là*, exactes à moins de 1 unité près.

Depuis lors, les gaz étaient conservés dans des éprouvettes, sur le mercure. Mais, étant données les manipulations diverses auxquelles ils ont été soumis et l'extraordinaire sensibilité qu'ils manifestent, en ce qui concerne leur cohésion, aux moindres traces de gaz étrangers, on ne peut répondre que les valeurs actuelles de b soient identiques aux anciennes. On a, au contraire, toutes raisons de penser qu'en moyenne la cohésion s'est un peu accrue. Ce qui restait des divers échantillons était, d'ailleurs, presque toujours insuffisant pour répéter, avec le grand appareil, des mesures de contrôle qu'il eût été utile d'effectuer.

14. En ce qui concerne les particularités propres à chaque gaz, voici ce qu'il convient d'ajouter :

Avec l'hélium, quand on a fait usage du petit appareil, les lueurs, suffisamment visibles, permettent encore des mesures régulières.

On rencontre, avec l'argon, les diverses difficultés auxquelles se heurtent déjà les mesures normales [1]. En particulier, il est indispensable de croiser les mesures à haute et à basse pression pour éliminer l'effet d'une variation lente du terme habituellement constant. La cohésion apparente ne peut être déterminée qu'avec une erreur relative très notable.

Avec l'hydrogène, les lueurs sont encore plus pâles qu'avec l'hélium. De plus, la cohésion devenant grande, la batterie d'accumulateurs dont je dispose n'est plus suffisante pour provoquer l'effluve quand la pression dépasse une douzaine de centimètres. L'erreur relative sur les pressions, mesurées au plus à 1^{mm} près, commence à devenir appréciable.

Cette cause d'erreur s'exagère avec l'air, dont la cohésion est plus que double de celle de l'hydrogène. D'ailleurs, pour ces deux derniers gaz, les pressions auxquelles on opère sont, dans leur ensemble, trop basses pour que le champ critique varie d'une façon *rigoureusement* linéaire. Il faut, pour les comparaisons, substituer à la cohésion diélectrique normale une valeur moyenne un peu plus élevée, qu'on calculera d'après les formules hyperboliques du champ critique établies précédemment pour l'hydrogène et pour l'air [2].

15. Le Tableau suivant résume l'ensemble des résultats.

---

(1) Voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XXIV, 1911, p. 22 et suiv.

(2) Voir *Journal de Physique*, 4e série, t. II, 1903, p. 413 et 415.

Gaz.	Cohésion vraie b.	Cohésion apparente B.	$1,178b$.	δ.	Moyenne.
Néon	7,0	13,50	8,25	+ 5,25	+ 4,2
		16,00	8,25	+ 7,75	
	7,0	11,30	8,25	+ 3,05	
	8,6	11,00	10,13	+ 0,87	
	9,1	16,20	10,72	+ 5,48	
	10,0	17,50	11,78	+ 5,72	
	15,0	19,10	17,67	+ 1,43	
Hélium	20,2	30,00	23,80	+ 6,2	+ 0,31
		28,00	23,80	+ 4,2	
	22,4	26,70	26,39	+ 0,21	
	26	26,90	30,83	— 3,93	
	27	26,70	31,81	— 5,11	
Argon	38	58,0	44,76	+13,24	+ 1,87
	59	60,0	69,50	— 9,50	
Hydrogène (205) (1).	206,4	255,0	243,1	+11,9	+11,9
Air (419) (1)	424,3	500,0	499,7	+ 0,3	+ 0,3
			Moyenne		+ 4,12

Les nombres de la première colonne sont les cohésions normales b mesurées en 1910-1911.

La colonne suivante donne les valeurs de la cohésion apparente B mesurée en décembre 1912 ou en janvier 1913 sur les mêmes échantillons de gaz.

16. Comparons d'abord les nombres relatifs à l'air. A notre point de vue, ce gaz, fort peu sensible à la présence de traces d'impuretés, est toujours identique à lui-même. Le rapport trouvé, $\frac{B}{b} = \frac{500}{424,3} = 1,178$, mérite donc une confiance particulière.

17. *A priori*, on serait porté à supposer que le rapport

(1) Les nombres entre parenthèses sont les cohésions normales. Les nombres correspondants de la colonne b sont les nombres de comparaison calculés comme il a été dit ci-dessus.

$\frac{B}{b}$ doit être le même pour tous les gaz. On a donc calculé les valeurs de 1,178 b (troisième colonne du Tableau) et les différences $\delta = B - 1{,}178\, b$ (quatrième colonne). Les valeurs de B et de b, *au moment où elles ont été mesurées*, ne comportaient pas d'erreurs supérieures à 1 unité. Les δ devraient donc être indifféremment positifs ou négatifs et ne jamais dépasser 2 en valeur absolue.

Pour le néon, les δ toujours positifs, sont fort irréguliers et généralement très supérieurs à cette limite. Mais, pour expliquer les plus grands écarts, il suffirait d'admettre que, dans l'intervalle de plus de 2 ans qui a séparé les mesures de b et de B, l'échantillon de néon correspondant a été souillé par l'introduction de $\frac{1}{500}$ d'air [1].

18. Toutefois, rien ne nous prouve que cette interprétation suffit dans tous les cas. La formule empirique qui représente le mieux l'ensemble des résultats relatifs aux divers gaz est [2]

$$B = 1{,}178 b + 4{,}1 = 1{,}178(b + 3{,}4). \quad (4)$$

Elle pourra servir, faute de mieux, à calculer les cohésions vraies b, d'après les valeurs de B obtenues à l'aide de notre petit appareil.

---

(1) Les plus petites valeurs de δ se trouvent correspondre à des échantillons qui n'occupaient que le haut de leur éprouvette, c'est-à-dire qu'ils étaient séparés de l'air extérieur par une assez longue colonne de mercure dont les mouvements, résultant des variations de la température et de la pression, ont eu peu d'amplitude. La chance d'introduction d'air, par capillarité ou autrement, était donc plus petite pour ces échantillons que pour les autres.

(2) Dans deux Notes insérées aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (t. CLV, p. 1207 et CLVI, p. 25), j'avais indiqué la formule

$$B = 1{,}165 b + 6. \quad (4\ bis)$$

Je n'étais, à ce moment, en possession que d'une partie des nombres qui ont servi à calculer la formule (4) plus correcte.

II.

19. Le problème pratique proposé au commencement de ce Mémoire peut, d'après ce qui précède, être considéré comme résolu. On jugera cependant qu'il convient de ne pas s'arrêter là. Ne peut-on, par une discussion approfondie, tirer de l'ensemble des nouvelles observations des résultats intéressants à un point de vue plus élevé?

Le problème général posé par mes expériences est sensiblement différent de celui des potentiels explosifs entre électrodes métalliques [1]. Il pourrait s'énoncer ainsi :

Quelle est la valeur minimum y_e du champ électrique uniforme qu'il faudrait créer autour d'une masse gazeuse à une pression p donnée, contenue dans une enveloppe formée d'un diélectrique plus ou moins imparfait de forme et de dimensions déterminées et de propriétés électriques connues, pour provoquer quelque part, dans ce gaz, une lueur *nettement visible ?*

20. Le problème, purement physique, se complique d'abord d'un problème physiologique.

Nous avons vu qu'au sein de très petits récipients on n'obtient de lueurs régulièrement visibles, pour une valeur minimum du champ bien déterminée, qu'avec les gaz qui, comme le néon, présentent une luminosité très vive. Les lueurs, perceptibles sous la forme d'une étoile sans

---

(1) Une électrode métallique impose un potentiel constant sur toute sa surface. Les divers points de l'enveloppe diélectrique en contact avec le gaz sont au contraire à des potentiels continûment différents.

Le potentiel est constant et il est impossible d'obtenir une décharge au sein d'une masse gazeuse enveloppée par une électrode métallique unique, etc.

Les deux problèmes méritent d'être étudiés indépendamment l'un de l'autre. Les complications expérimentales qu'ils comportent ne sont pas de même nature. Les applications auxquelles ils peuvent conduire sont différentes : différents aussi les phénomènes naturels dont ils sont susceptibles de donner la clé.

dimensions bien appréciables, ne s'observent même plus que d'une façon tout à fait irrégulière quand le volume des récipients devient par trop exigu.

Les expériences ne permettent, d'ailleurs, pas de décider avec certitude si, comme on le croirait d'abord, la luminosité provient seulement d'un très petit espace autour du centre de l'ampoule, ou si, au contraire, elle embrasse toute la masse gazeuse. On sait, en effet, que, quand on approche du seuil de la sensation, l'œil n'*apprécie pas* l'étendue d'une lueur instantanée si cette lueur est à la fois de très petit volume et de très faible intensité. En donnant à la masse gazeuse susceptible de s'illuminer un volume suffisamment grand, on favorise la perception lumineuse; on s'assure contre les défaillances de l'œil qui, dans ce cas, donne nettement l'impression d'une lueur étendue, parfois localisée d'abord dans une certaine région du gaz, mais embrassant généralement toute sa masse [1] lorsque, la lueur ayant été une fois soupçonnée, on renverse le champ électrique sans en modifier la grandeur.

21. Mettons désormais la question physiologique hors de cause.

Nos expériences actuelles sont toutes relatives au régime des pressions élevées. Dans les conditions où nous avons pu obtenir des mesures régulières, les champs minimum susceptibles de produire l'illumination du gaz (champs critiques) sont bien représentés par des formules linéaires telles que

$$Y = A + Bp. \tag{5}$$

[1] Quelques vives que paraissent parfois les lueurs instantanées que nous observons, il est à peu près impossible de décider si elles atteignent tout à fait la paroi ou si elles en demeurent séparées par un petit espace sombre.

Quand la pression est suffisamment haute, la lueur tend à se localiser suivant l'axe du ballon : elle ressemble de plus en plus à une étincelle.

Le problème se réduit donc pour nous à relier rationnellement les constantes A et B de la formule (5) aux constantes a et b de la formule correspondant

$$y = a + bp. \tag{6}$$

relative au même gaz dans les conditions normales.

22. En ce qui concerne A et a, les expériences anciennes (avec les grands ballons) et les nouvelles (avec ampoules ou petits ballons) concordent pour nous apprendre que A comme a dépend de la paroi, de l'état physique de sa surface interne, comme de sa nature. Nous n'avons pas trouvé la même valeur de a avec un ballon de quartz qu'avec un ballon de verre [1]. Nous avons vu fréquemment A et a changer au cours de mesures portant sur divers échantillons d'un même gaz et parfois aussi sur un échantillon unique [cas de l'argon, par exemple; *voir* aussi les formules (3), § 9].

Pour aller plus loin, il faut distinguer le cas des grands et des petits ballons, c'est-à-dire des couches de gaz épaisses ou minces.

23. Pour des couches épaisses, si, au lieu de comparer les champs critiques y, on compare les différences de potentiel ye (e, épaisseur maximum de la couche dans le sens du champ), le produit ae s'éloigne peu d'être constant. Le terme a de la formule (6) tend donc vers zéro quand l'épaisseur e croît indéfiniment [2].

---

(1) *Nouvelles expériences sur la cohésion diélectrique de l'air* (*Comptes rendus de l'Association française pour l'avancement des sciences*, Congrès de Grenoble, 1904).

(2) *Passage de l'électricité à travers des couches de gaz épaisses* (*Journal de Physique*, 4e série, t. V, 1906). *Voir* aussi *La cohésion diélectrique des gaz*, Chapitre II (*Journal de Physique*, 4e série, t. II, 1903).

Quant au coefficient b, il ne varie pas d'une manière sensible avec e. C'est une constante caractéristique du gaz (cohésion diélectrique normale).

24. Notons en passant que la différence de potentiel explosive entre électrodes métalliques et la différence de potentiel maximum de mes expériences présentent sensiblement la même allure. Le potentiel explosif, pour des couches de gaz épaisses, est en effet une fonction linéaire du produit pe, et, en ce qui concerne le terme constant, on sait bien qu'il peut varier avec l'état physique des électrodes, puisqu'on doit fréquemment repolir celles-ci si l'on veut obtenir des résultats tout à fait réguliers.

Le coefficient de pe dans le potentiel explosif se confond, du reste, avec la cohésion diélectrique.

25. Pour nos ampoules ou petits ballons, nous avons vu (§ 5 et 10) que $\frac{AE}{ae}$ diffère peu de $\frac{B}{b}$.

Si ces rapports étaient rigoureusement égaux, c'est-à-dire si la différence de potentiel critique (comparable au potentiel explosif) se trouvait modifiée en bloc, dans un rapport donné, une cause normale d'une telle variation se présenterait immédiatement à l'esprit.

26. Soit, en effet, une enveloppe diélectrique telle : 1° qu'elle atteigne son état électrique définitif dans un temps très court; 2° que le moment électrique d'un élément de volume au sein d'une masse indéfinie de ce diélectrique, soumise à un champ uniforme, soit rigoureusement proportionnel à ce champ. Nous nommerons un tel corps un *diélectrique parfait*.

Limitons l'enveloppe diélectrique par deux sphères concentriques. On sait que le champ y_i intérieur à cette enveloppe, supposée soumise à un champ extérieur uni-

forme y_e, sera uniforme et plus petit que y_e. On a [1]

$$(7)\quad \begin{cases} \dfrac{y_i}{y_e} = \dfrac{1}{1 + 2(1-\beta)\dfrac{(k-1)^2}{9k}}, \\ \beta = \left(\dfrac{r'}{r}\right)^3, \end{cases}$$

r' étant le rayon intérieur, r le rayon extérieur de l'enveloppe.

Puisque c'est y_e qu'on mesure, tandis que le champ y_i, plus petit, agit seul sur le gaz, le champ critique apparent sera toujours supérieur au champ réel, et cela dans un rapport d'autant plus grand que $\frac{r'}{r}$ sera plus petit, c'est-à-dire que l'épaisseur de la paroi sera plus considérable par rapport au rayon intérieur.

27. Cherchons à fixer l'ordre de grandeur du rapport $\frac{y_e}{y_t}$.

Les données à employer sont malheureusement très incertaines. Les valeurs attribuées à la constante diélectrique du verre varient largement avec la méthode de mesure et aussi avec les échantillons employés par les divers expérimentateurs. Pour le verre *ordinaire*, ces nombres sont généralement compris entre 5 et 7 [2]. Nous adopterons la moyenne 6.

Nos ampoules ou petits ballons, malgré le soin qu'y a apporté le souffleur, ne sont certainement ni rigoureu-

---

(1) *Voir* MASCART, *Traité d'Électricité et de Magnétisme*, t. I, p. 217 et 218.

(2) *Voir* LANDOLT, 3e édition, p. 764. — Curie et Campan donnent pour la température de 13° et pour une durée de charge 0s,05, le nombre 7,6. Beaulard, pour la température ambiante et pour une durée de 0s,008, indique 6,2, tandis que ce nombre se réduit à 3,7 pour 0s,0004 (*Recueil de Constantes physiques*, publié par la Société française de Physique, Tableau 230$_f$).

sement sphériques (1), ni d'épaisseur parfaitement uniforme. Nous admettrons, d'après le constructeur, que leur épaisseur est toujours voisine de 1^{mm}.

Faisant usage de ces données, dont le caractère assez grossièrement approximatif n'échappera à personne, j'ai dressé le Tableau suivant :

Epaisseur de 1^{mm}.

Diamètre (en cm).	$\frac{y_e}{y_i}$.
1,0	1,452
1,8	1,296
3,0	1,173
8,0	1,068
20	1,028
50	1,011
100	1,0056

Pour que y_e pût être confondu avec y_i à 1 pour 100 près, il faudrait employer un ballon qui, *avec une épaisseur de parois de 1^{mm} seulement,* atteignît plus de 50^{cm} de diamètre ; par conséquent aussi, des plateaux de condensateur d'au moins 3^{m} de diamètre !

28. Avant d'aller plus loin, il est indispensable d'étudier l'effet de la même cause dans le cas du ballon plat de 8^{cm} de diamètre équatorial et de $5^{cm},5$ seulement dans le sens du champ qui a fourni les nombres considérés jusqu'ici comme normaux. La paroi de ce ballon peut être grossièrement assimilée à deux disques plats de 5^{cm} de diamètre, raccordés par une zone sphérique de 4^{cm} de rayon.

Cette forme diffère trop sensiblement d'une surface du second degré pour que le champ y_i à l'intérieur de l'en-

(1) En particulier, il y a toujours une légère déformation à la jonction du tube capillaire et de l'ampoule.

veloppe puisse être considéré comme rigoureusement uniforme au voisinage immédiat de la paroi équatoriale. Mais y_i s'éloigne très peu de l'uniformité dans toute la région centrale et sur l'axe polaire, même au voisinage des disques terminaux.

D'ailleurs, y_i est certainement très voisin du champ extérieur mesuré y_e.

En effet, si, pour un ballon de 8^{cm} de diamètre, le champ extérieur y_e est encore de 6,8 pour 100 plus élevé que le champ intérieur y_i (Tableau du § 27), inversement, entre deux disques indéfinis de 1^{mm} d'épaisseur, distants de $5^{cm},5$, c'est y_i qui l'emporte de 3,1 pour 100 sur y_e (calculé d'après la distance brute des plateaux du condensateur, $6^{cm},5$). En adoptant une moyenne grossière, on trouverait donc que, à l'intérieur de notre ballon plat, *le champ central y_i n'est inférieur à y_e que de moins de 2 pour* 100. Un tel résultat ne serait obtenu, avec un ballon sphérique ayant même épaisseur de parois, que si on lui donnait une trentaine de centimètres de diamètre.

La forme adoptée pour notre ballon plat est donc particulièrement avantageuse.

29. On peut envisager le problème sous un autre aspect et serrer de plus près la question. Un élément de volume pris au sein d'une paroi diélectrique et polarisé dans la direction du champ produit, au centre de la masse gazeuse, un champ parasite élémentaire dont la composante, évaluée dans le sens du champ principal, est positive si l'élément est compris à l'intérieur d'un cône de $54^{\circ}\,44'$ autour de l'axe du champ, négative si l'élément est en dehors du cône. Or, les disques terminaux de $2^{cm},5$ de rayon, distants du centre de $2^{cm},75$ seulement sont entièrement dans le cône favorable. On sait, d'ailleurs, que le champ produit par un élément varie en raison inverse du cube de la distance. Chaque élément de l'un

des disques exerce, de ce chef, une action favorable plus intense que l'élément de calotte sphérique plus éloigné qu'il remplace. D'autre part, l'intensité de la polarisation est plus petite dans l'élément de paroi sphérique que dans les disques, dans un rapport égal à 0,775. Pour ce double motif, l'action résultante des disques l'emporte sur celle des calottes d'une quantité qu'un calcul approximatif fixe à 7 pour 100 du champ principal environ. L'action défavorable de la couche sphérique *entière* représenterait 6,8 pour 100 de ce champ (Tableau du § 27). En somme, l'action combinée des parois du ballon (disques et zone équatoriale conservée) serait donc *dans le sens du champ principal et égale* 7 — 6,8, *c'est-à-dire à* 0,2 *pour* 100 *seulement de sa valeur* [1].

C'est donc à juste titre que, dans mes publications antérieures, j'ai confondu le champ intérieur au ballon plat de $5^{cm},5$ d'épaisseur avec le champ externe mesuré et que j'ai considéré les valeurs numériques des cohésions ainsi obtenues comme normales.

30. Il est temps de revenir au ballon de 3^{cm} de diamètre et à l'interprétation des nombres qu'il a fournis.

Le rapport $\frac{y_e}{y_i}$ pour ce ballon est, d'après le Tableau du paragraphe 27, égal à 1,173; et puisque le champ extérieur y_e se confond lui-même (§ 29) avec le champ intérieur au ballon plat des expériences normales, les cohésions apparentes B devraient se trouver 1,173 fois plus grandes que les cohésions normales *b*.

---

[1] On a supposé dans le calcul que la polarisation sur les disques, ainsi que sur la zone sphérique équatoriale, reste ce qu'elle serait si les disques étaient indéfinis ou la sphère complète. En réalité, cette polarisation est modifiée par la réaction réciproque des disques et de la zone, et cela dans le sens d'une faible augmentation de densité. L'action des termes du second ordre qu'on introduirait ainsi pourrait peut-être élever l'action résultante *au voisinage de* 1 *pour* 100 *au plus du champ extérieur, au lieu de* 0,2 *pour* 100.

Il n'en est pas rigoureusement ainsi. Mais on ne peut être qu'extrêmement frappé de l'identité [sans doute beaucoup trop parfaite eu égard à l'imprécision des données) du rapport calculé 1,173 et de la valeur 1,178 du coefficient de *b* dans la valeur de B (formule empirique (4)].

Si nous nous bornons au cas des gaz communs (hydrogène, air) le terme constant 4,1 de la formule (4) est si petit par rapport à 1,178 *b*, qu'il serait légitime d'en faire abstraction; on peut dire que, pour ces gaz, le champ parasite produit par la paroi suffit à tout expliquer.

Il n'est pas certain qu'il en soit de même avec le néon, l'hélium ou l'argon. L'écart moyen, voisin de 4,1, peut correspondre à une réalité. Pour l'interpréter, il faut nécessairement faire appel à quelque autre cause, soit spéciale à ces gaz, soit d'ordre général, mais telle que son effet n'ait plus d'importance appréciable avec les gaz communs, à grande cohésion diélectrique.

31. Nous avons vu (§ 17) qu'il semble assez légitime d'invoquer l'extrême sensibilité des gaz rares à la moindre impureté, et l'introduction possible de traces d'air dans les éprouvettes pendant le long intervalle qui a séparé les mesures de *b* et de B.

Toutefois, il convient de chercher si, dans un autre ordre d'idées, on ne trouverait pas une interprétation plausible de l'existence du terme constant de la formule (4).

32. Le fait que la différence de potentiel *ye* n'est pas simplement proportionnelle au produit *pe*, c'est-à-dire à la masse de gaz traversée par la décharge, mais qu'elle contient un terme variable avec l'état de la paroi, paraît indiquer qu'une part du travail consommé dans la décharge effluvique est consommée, au voisinage immédiat de la paroi, sous une forme spéciale.

Quand, au lieu de se borner à la région dans laquelle

es champs critiques sont linéaires, on fait entrer en ligne de compte ce qui se produit à des pressions plus basses, c'est-à-dire quand on envisage toute l'étendue de la branche de courbe le long de laquelle ye croît avec la pression, on peut dire que ce qu'il faut ajouter à bpe pour obtenir la différence de potentiel critique croît d'abord avec p jusqu'à la valeur limite ae.

33. Sans rien préjuger du mécanisme par lequel cette partie du travail, qu'on appellera si l'on veut *travail d'amorçage* de l'effluve, se consomme dans la couche *adhérente* ou *adjacente* à la paroi, il est loisible d'imaginer que, quand la pression devient suffisamment grande, ce travail tend, non vers une valeur constante, mais vers une fonction linéaire de la pression. La différence de potentiel correspondante aurait donc pour limite une fonction linéaire $m + np$, m et n étant deux constantes.

D'après cette hypothèse, dans un ballon de diamètre e, la différence de potentiel ye correspondant au régime des hautes pressions serait de la forme

$$ye = m + np + bpe, \tag{8}$$

et le champ critique y deviendrait

$$y = \frac{m}{e} + \left(\frac{n}{e} + b\right)p. \tag{9}$$

Conformément à l'observation, la cohésion apparente $b + \frac{n}{e}$ tendrait ainsi vers b quand le diamètre du ballon croîtrait indéfiniment.

34. Rappelons (§ 18) que nos expériences ne suffisent pas à établir l'exactitude rigoureuse de la formule (4). Doit-elle réellement contenir un terme complémentaire? Et ce terme est-il une constante invariable, ou bien une constante spécifique propre à chaque gaz?

Dans le premier cas, le paramètre n des formules (8) et (9) est le même pour tous les gaz et *la formule* (4) *se trouve interprétée telle quelle.*

Le champ interne, pour notre ballon de 3^{cm}, étant plus petit que le champ externe dans le rapport 1,178, il conviendrait d'écrire la formule (4)

$$B = 1,178\,(b + 3,4), \tag{4 ter}$$

et l'on aurait alors

$$n = 3.3,4 = 10,2. \tag{10}$$

III.

35. Mes recherches sur la cohésion diélectrique des gaz ont été entreprises en dehors de toute conception théorique, et je me suis gardé de jamais rien supposer explicitement qui ne se déduisît des seuls faits que j'ai observés.

Je n'étais pas, jusqu'à présent, en mesure d'affirmer si la rupture d'équilibre, manifestée par la luminosité du gaz, est ou non un phénomène instantané, c'est-à-dire exactement synchrone de la production du champ. Le retard fini, que je n'avais eu l'occasion d'observer qu'exceptionnellement quand je faisais usage de grands ballons, pouvait n'être qu'apparent, c'est-à-dire que l'effluve pouvait être supposée synchrone d'une variation *réelle* du champ interne, attribuable à quelque modification fortuite de l'état électrique de la paroi.

Je dois dire qu'à mesure que j'ai employé de plus petites ampoules, les retards appréciables, sans devenir la règle, se sont pourtant beaucoup multipliés. Avec des ampoules encore bien plus petites, ils se généraliseraient sans doute. Il faut donc penser qu'ils sont liés à une propriété appartenant bien réellement au gaz, mais susceptible de se

manifester surtout quand son volume devient extrêmement petit.

36. En dehors de l'observation directe, on peut tirer de mes expériences, à l'encontre du synchronisme absolu de l'effluve et du champ un argument qui, bien que détourné, me semble devoir entraîner la conviction.

Quand on mesure les constantes diélectriques à l'aide des oscillations hertziennes, la loi de Maxwell paraît applicable même à des diélectriques très imparfaits. Si donc l'effluve ne comportait absolument aucun retard par rapport au champ, on devrait s'attendre à ce que le verre de la paroi n'intervînt pour réduire le champ interne *efficace* qu'en vertu d'une constante diélectrique instantanée égale au carré de l'indice, soit environ à 2,25. Or, nous venons d'être conduits (§ 25 et suivants) à attribuer à cette constante diélectrique la valeur 6 correspondant à une durée finie de l'action du champ. La conclusion paraît s'imposer.

37. Dans la théorie ionique de la décharge disruptive, le retard de la décharge par rapport au champ s'explique par la nécessité d'une ionisation préalable. L'observation qui précède (§ 36) apporte, en faveur de cette théorie, un argument assez imprévu.

Le fait que le retard directement observé est, dans mes expériences, d'autant plus fréquent que les récipients sont plus petits (§ 35) paraîtra aussi tout à fait normal, les ions en très petit nombre, normalement présents dans les gaz, ayant d'autant plus de chance d'atteindre très rapidement la vitesse critique susceptible de déclancher le mécanisme de la décharge que la masse du gaz soumise au champ est plus considérable.

Enfin, la forme linéaire de la différence de potentiel entre les portions de la couche gazeuse les plus écartées

dans le sens du champ, a été interprétée ci-dessus (§ 32 et 33) par un double travail : 1° d'amorçage de l'effluve; 2° de dissipation d'énergie dans toute l'épaisseur de la couche gazeuse qu'elle embrasse. Ce dernier travail doit être proportionnel au nombre de molécules gazeuses intéressées par l'effluve, c'est-à-dire, comme nous l'avons constaté, au produit *pe*. En ce qui concerne le travail d'amorçage, qui peut *a priori* dépendre de la pression, suivant une loi quelconque, l'expérience seule peut en révéler la forme. Rien de tout cela ne paraît en contradiction avec la théorie ionique, qu'il est donc très naturel d'étendre à l'effluve.

QUELQUES CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES ACTIONS MUTUELLES ATOMIQUES;

Par M. Marcel BRILLOUIN.

13. La notion de Valence. —Les propriétés chimiques ou physico-chimiques des corps composés peuvent seules nous renseigner sur la constitution de la molécule; mais l'interprétation mécanique de ces indications est encore bien imparfaite. Tout d'abord, ayant rejeté, comme manifestement dépourvue de tout sens précis, la supposition que le volume d'une molécule est la somme des volumes des atomes constituants, nous avons acquis la certitude que le volume moléculaire, même à l'état de repos, c'est-à-dire pour le corps solide, ne nous renseigne que sur le volume impénétrable à une autre molécule de même nature. *Il est probable que le volume impénétrable d'une molécule dépend de la nature des molécules qui l'entourent.*

Comparant des composés d'une même série, chlo-

rures, etc., dont l'analogie chimique certaine, et la composition simple nous permettent d'affirmer l'identité de constitution, la petitesse du changement des propriétés physiques et, en particulier, des formes cristallines, conduit naturellement à l'hypothèse suivante : la construction de la molécule en atomes est restée rigoureusement la même, malgré la substitution du Cl, Br, I, au fluor, ou à l'hydrogène.

La petite différence des propriétés physiques, tient uniquement à ce que les actions physiques, dont le domaine est plus étendu que les actions chimiques, diffèrent pour ces différents éléments; sans rester proportionnelles aux masses, les actions physiques en dépendent encore, tandis que, aux distances d'équilibre chimique, les forces qui déterminent la stabilité de l'édifice moléculaire ne dépendent plus des masses, ou presque plus. Dans l'atome, ce qui détermine les distances d'équilibre, et probablement aussi les forces dans le voisinage des positions d'équilibre, c'est une propriété toute différente de la masse, et qu'on peut définir, à ce qu'il semble, par le nombre entier qu'on a appelé successivement l'*atomicité*, ou la *valence* de chaque élément. Mais dans l'usage que les chimistes font de cette notion, plusieurs caractères paraissent difficilement se prêter à une interprétation dynamique. *Au point de vue dynamique*, en effet, *un atome semble devoir être lié à tous ceux qui l'entourent immédiatement dans l'espace*, et moins solidement à ceux de la seconde couche, etc.; mais il semble difficile d'admettre la liaison d'un groupe d'atomes à un autre groupe par l'intermédiaire d'un lien unique entre un seul atome du premier groupe et un seul du second.

D'autre part, *il semble difficile de comprendre qu'à une valence libre on puisse toujours rattacher un groupe monovalent quel que soit son encombrement*. Dans les molécules très complexes, les substitutions d'inégal encom-

brement ne sont évidemment possibles que pour les valences libres à la surface de la molécule.

A l'intérieur de celle-ci, les seules substitutions qui conservent les traits généraux de la construction doivent être *de même encombrement*. Il semble qu'il y ait là un moyen de décider de la position profonde ou superficielle de tels ou tels atomes.

Même à la surface, le nombre des substitutions possibles simultanément doit dépendre de l'encombrement des radicaux substitués; il semble qu'il y ait dans cette remarque un moyen de comparer les encombrements des divers radicaux, de déterminer la position occupée par les atomes qui ne participent pas sensiblement aux liaisons, par rapport à celui (généralement C, Az, O) que les chimistes regardent comme directement attaché au noyau.

Une autre propriété dont l'interprétation dynamique reste obscure, c'est l'existence des liaisons doubles, ou triples entre deux atomes; nous l'examinerons plus loin.

14. Radicaux. — Indépendamment de la notion précise de valence, deux faits dominent la chimie organique.

1° Les atomes ne sont pas tous liés les uns aux autres avec la même ténacité; les ruptures de molécules ne se font pas au hasard, tantôt à une place, tantôt à une autre, mais seulement à certains points faibles ou selon certaines surfaces faibles; les groupements secondaires qui ne sont que faiblement liés les uns aux autres peuvent être transportés d'un noyau à un autre, en conservant la même construction puisqu'ils continuent à caractériser une fonction chimique déterminée.

2° Ces groupements secondaires ou radicaux ne peuvent exister seuls; ils n'existent qu'associés à un noyau, qui peut d'ailleurs quelquefois leur être identique.

Le retour à une même construction après liaison à un noyau quelconque semble indiquer que, pendant l'échange

même, la construction ne subit pas de changement considérable; les positions relatives des atomes se conservent; les distances mutuelles ne subissent pas de modifications profondes (qui fassent passer, par exemple, d'un même côté du plan de trois atomes, deux autres atomes qui sont de part et d'autre de ce plan), quel que soit le noyau auquel le radical est associé.

La conservation de la structure du noyau, quand on l'associe à divers radicaux de même valence, montre que les forces exercées par ces divers radicaux sur les atomes du noyau (dans l'orientation d'équilibre) sont sensiblement les mêmes dans toute l'étendue occupée par le noyau, quel que soit le noyau.

Ce qui caractérise des radicaux de même valence, c'est donc l'existence, extérieurement au radical, d'un champ de force déterminé non par la constitution chimique du radical, mais seulement par sa valence. Ce champ de force (1) est vraisemblablement répulsif jusqu'à petite distance tout autour du radical (pour limiter un domaine impénétrable), répulsif à distance notable presque de tous côtés, mais attractif dans un angle solide où vient se loger le noyau.

Même conclusion pour tous les noyaux possédant un même nombre de valences libres, et agissant sur un même radical de ladite valence.

L'hypothèse des chimistes est beaucoup plus étroite puisqu'elle limite le champ de force à un atome du noyau, et un du radical le plus souvent, quelquefois deux ou trois de chacun.

Tenons-nous au résultat général et essayons de le formuler avec quelque précision.

(1) Les mots *attractif*, *répulsif* n'ont de sens précis que si chaque atome ne subit qu'une force sans couple. Plus généralement le champ peut être dit attractif si le rapprochement entre le noyau et le radical (avec les petites rotations ou déformations qui l'accompagnent) diminue l'énergie de l'ensemble, et réciproquement.



15. Action d'un champ sur un atome. — Pour définir la position, l'orientation et, plus complètement, l'état d'un atome d'une nature chimique déterminée A, je suppose qu'il soit nécessaire et suffisant de connaître les n_a, grandeurs géométriques x_1^a, x_2^a, ..., $x_{n_a}^a$; dans le langage courant, on parle comme si l'atome était un point défini par trois coordonnées; mais les stéréoisoméries ont déjà habitué les chimistes à assimiler l'atome de carbone à un tétraèdre qui exige trois coordonnées angulaires de plus, pour fixer son orientation.

Si l'on se trouve conduit à regarder l'atome comme déformable, son état ne sera défini (au point de vue exclusivement chimique) que par plus de six coordonnées. Laissons donc cet n_a indéterminé.

Pour définir le champ de force auquel est soumis l'atome A, il faut connaître n_a grandeurs mécaniques (forces, couples, forces généralisées, facteurs d'action) X_1^a, X_2^a, ..., $X_{n_a}^a$, tels que la somme

$$\sum_{i=1}^{i=n_a} X_i^a \, dx_i^a = d\mathfrak{T}^a$$

représente le travail des forces du champ sur l'atome, en raison des variations dx_1^a, ..., $dx_{n_a}^a$.

Ces forces X_i^a sont des fonctions de toutes les variables x_i^a.

Si le champ de force est conservatif, les X_i sont les dérivées changées de signe d'une même fonction des x_i qu'on peut appeler l'*énergie du champ*. Mais cette hypothèse n'est pas nécessaire pour que le champ soit parfaitement déterminé.

16. Action de deux atomes. — Soient A et B deux atomes, de même nature ou de nature différente. Le champ de force de B sur A dépend de toutes les coor-

données $x_i^a, \ldots, x_i^b, \ldots,$ et de même celui de A sur B. Mais si nous admettons, *ce que nous ferons toujours*, qu'une translation et une rotation communes ne changent rien aux actions mutuelles rapportées aux axes mobiles, et ne sont accompagnées d'aucun travail, cela fait en tout $n_a + n_b - 6$ variables x indépendantes, pour définir l'état du système, et $n_a + n_b - 6$ facteurs d'action ou forces X indépendantes.

A priori, de la connaissance complète du champ d'action de A sur B, nous ne pouvons rien conclure pour le champ d'action de A sur un atome d'une autre nature que B. Il peut arriver que les coordonnées de A nécessaires pour définir l'action de A sur B ne soient pas suffisantes pour définir l'action de A sur C et *vice versa;* car l'action chimique ne dépend certainement pas de toutes les coordonnées nécessaires pour fixer l'état d'un atome dans tous ses détails (spectroscopiques, par exemple). Cette difficulté peut être levée de la manière suivante: les faits chimiques autorisent à penser qu'il n'est pas nécessaire d'examiner séparément l'action de l'atome A sur chacun des quatre-vingt atomes différents que l'on connaît; on peut admettre que les mêmes coordonnées de A suffisent pour définir l'action de A sur un quelconque des atomes B, B′, ... des corps d'une même famille.

Cela ne fait plus que sept ou huit familles à comparer, et l'on adoptera pour définir l'état de A toutes les coordonnées dont cet examen aura montré la variabilité. Il est certain qu'une partie au moins de ces coordonnées jouent leur rôle à la fois dans toutes les actions mutuelles; mais il peut arriver que quelques-unes n'interviennent pas dans toutes les actions mutuelles, par exemple, que le nombre des coordonnées nécessaires pour définir l'état de A augmente avec la valence de l'atome B, C, ..., antagoniste.

J'admettrai donc que *la définition chimique* (*mais non*

spectrale) complète d'un atome peut être obtenue à l'aide d'un nombre FINI *et* PETIT n_a *de coordonnées.* Les actions mutuelles de deux atomes A et B exigeraient la connaissance complète des fonctions X^{ab}, au nombre de $n_a + n_b - 6$, des x^a et x^b. Pour deux atomes de même famille B et B′, les faits chimiques autorisent à supposer que les actions X^{ab} et $X^{ab'}$ sont des fonctions de même forme qui ne diffèrent que par la valeur numérique d'un très petit nombre de constantes spécifiques, en passant de B à B′, peut-être d'une seule, leur masse atomique. Pour deux atomes de familles différentes B et C, les différences sont certainement beaucoup plus profondes; le champ de A sur C n'a plus aucune analogie avec le champ de A sur B; les coordonnées x^c elles-mêmes, sauf les six translations et rotations, peuvent être d'une nature géométrique différente des x^b. Ces différences paraissent bien être sous la dépendance d'*un* nombre entier, la valence caractéristique de la famille (de deux ou trois nombres tout au plus), et l'on pourrait imaginer, le nombre des familles étant petit, les forces X comme des fonctions de toutes les coordonnées, et des constantes numériques, nécessaires pour définir deux atomes *a*, *b*, de nature quelconque. Mais l'avantage d'une telle conception paraît minime en raison de la discontinuité des constantes numériques (masses atomiques et valence). Elle ne peut être utile que si les atomes se comportent comme des solides, suffisamment définis par leur position et leur orientation pour toutes leurs relations mutuelles.

17. ACTIONS MUTUELLES DE PLUSIEURS ATOMES. — Il est évident que le champ d'action mutuelle de trois atomes A, B, C, fait connaître comme cas particulier le champ d'action mutuelle de deux quelconques d'entre eux, en éloignant suffisamment le troisième. Le nombre de coordonnées *de chaque atome* croît peut être avec le

nombre des autres atomes en présence; mais on peut admettre qu'il ne croît *pas indéfiniment*, et que l'énumération des coordonnées x^a possibles peut être faite une fois pour toutes d'une manière complète.

De ces remarques résulte le caractère *hypothétique* de l'énoncé suivant, d'ailleurs très vraisemblable :

Lorsque l'on connaît les champs d'action *deux à deux* d'atomes A, B, C, ..., il suffit de composer mécaniquement ces champs pour avoir leur champ d'action mutuel quand ils sont rapprochés; autrement dit, la force X^a relative à la variable x^a s'obtient en ajoutant la force $X^{a,b}$, telle qu'elle résulte des valeurs actuelles des x^a et des x^b seules, *sans que les x^c, ..., y figurent*, puis la force $X^{a,c}$ telle qu'elle résulte des x^a et des x^c actuelles seules, *sans que les x^b y figurent*, etc.

$$X^a = X^{a,b} + X^{a,c} + X^{a,d} + \ldots$$

et c'est cette somme qui, multipliée par dx^a, donne le terme correspondant à la variation de x^a dans le travail.

On voit bien en quoi consiste l'hypothèse. Peut-être n'est-elle pas légitime depuis les atomes; peut-être ne peut-on se la permettre qu'à partir des groupes peu nombreux qui forment les radicaux, tandis que dans l'intérieur d'un de ces groupes $X^{a,b}$ dépendrait encore des x^c, et $X^{a,c}$ des x^b, ce qui distinguerait ces groupes étroitement unis d'une simple association d'atomes. Pourtant cette conception un peu compliquée ne paraît pas absolument imposée, et, dans la suite, j'admettrai toujours l'addition des champs atomiques, en donnant bien entendu aux coordonnées x^a, ..., les valeurs qui résultent de l'action du champ total.

18. Saturation. — Les principaux faits chimiques ne renseignent guère que sur les édifices en équilibre stable

pour les très petites perturbations, mais non sur le champ d'action mutuelle loin des positions d'équilibre.

Lorsqu'il y a équilibre, toutes les composantes totales X^a, X^b, X^c, etc. sont nulles séparément; et lorsque l'équilibre est stable, le travail virtuel est négatif

$$dX_1^a\, dx_1^a + \ldots < 0.$$

Considérons la molécule stable; l'hypothèse d'addition des champs atomiques nous permet de former l'action de toute cette molécule sur un atome monovalent; ou sur un atome bivalent, etc.

L'un des faits les plus importants de la chimie organique est l'existence de composés *saturés :* pour les molécules de tels composés, le champ de cette molécule sur un atome monovalent ne comporte aucune position d'équilibre stable de cet atome; de même pour un atome bivalent, etc., du moins dans les régions accessibles à cet atome. Voilà des conditions auxquelles doivent satisfaire les lois d'action atomique qu'on proposera.

Il est facile de voir que cette condition est incompatible avec l'hypothèse qu'un atome monovalent est isotrope. Soient en effet deux atomes isotropes, dont l'action mutuelle est représentée par une fonction de la distance seule répulsive à petite distance, attractive au delà. Ces deux atomes se placent à la distance neutre. L'énergie est E_m, négative, en prenant l'énergie nulle à distance infinie. Pour leur ensemble, le minimum d'énergie d'un troisième atome se trouve uniquement sur la ligne d'intersection des surfaces d'énergie minima de chacun d'eux. Le troisième atome peut donc toujours se placer en équilibre, stable suivant deux directions, indifférent suivant la troisième, en un point quelconque de cette circonférence équatoriale; l'énergie du système est $3\,E_m$, évidemment minimum.

Les trois sphères neutres de ces atomes, disposés en

triangle équilatéral, ont encore deux points communs : les sommets des deux tétraèdres réguliers symétriques par rapport au plan des trois atomes. On peut mettre un quatrième atome en un de ces points sans troubler l'équilibre des précédents; l'énergie du système est $\frac{4.3}{2} E_m$.

Si la force devient négligeable, et l'énergie mutuelle sensiblement nulle au delà de 1,6 distance neutre environ $\left(2\frac{\sqrt{2}}{3} = 1{,}64\ldots\right)$, la présence du quatrième atome ne change sensiblement rien à l'énergie au point symétrique de ce quatrième atome par rapport au plan des trois premiers. On peut y mettre un cinquième atome sans rien changer aux quatre autres; et l'énergie du système est $2 \times 6\, E_m$. Chaque face de l'édifice est un triangle équilatéral équivalent au premier, et l'on peut ajouter un nombre quelconque d'atomes formant un réseau de tétraèdres réguliers. Pour n atomes l'énergie totale est $(n-3)\, 6\, E_m$.

Si, au lieu d'être négligeable, l'énergie a encore une valeur appréciable, supérieure à E_m, au delà de 1,6 distance neutre, l'addition de nouveaux atomes modifie la distance des premiers, mais elle reste toujours possible. Par raison de symétrie, le long de chacune des droites qui vont d'un sommet au centre de la base opposée du tétraèdre, la force est dirigée suivant cette droite même (sans composante transverse). Elle est répulsive à petite distance, attractive au loin, il y a donc un point sur cette droite où la force est exactement nulle, et où un atome peut se mettre en équilibre. Les réactions qu'il exerce sur les quatre sommets du tétraèdre ayant pour côté la distance neutre ne sont pas nulles; mais il suffit d'un réarrangement *en tétraèdre régulier* pour que l'équilibre général soit obtenu. Pour chaque édifice déjà construit, des raisons de symétrie permettront de reconnaître pour de nouveaux atomes une ou plusieurs positions d'équi-

libre, qui seront compatibles avec l'équilibre général à l'aide d'une déformation par homotéthie.

L'édifice qui se constitue ainsi n'est pas du tout l'analogue d'une molécule chimique; c'est l'analogue d'un solide physique de dimensions quelconques, assemblage homogène de molécules identiques.

L'atome monovalent ne peut donc pas être isotrope; *on ne peut l'assimiler à un point*. On ne peut donc pas se représenter l'action d'un atome monovalent sur un autre au moyen d'un simple champ de forces ordinaires lié au premier atome et dans lequel se déplacerait le second, puisque *la position de ce second atome ne peut pas être suffisamment définie par un point*. Ainsi en chaque point de l'espace qui entoure un atome, même monovalent, l'énergie mutuelle de cet atome et de l'autre atome explorateur, qui est, dans le cas le plus simple, un atome monovalent, dépend encore de variables autres que les trois coordonnées qui définissent le point de l'espace. Cela complique beaucoup la représentation intuitive de ce champ et exige un examen détaillé.

SUR LA DÉTENTE DES VAPEURS ET LEURS CHALEURS SPÉCIFIQUES. APPLICATION AUX MOTEURS A VAPEUR ;

PAR M. A. LEDUC.

Tout le monde connaît le rôle important joué dans l'étude thermodynamique des vapeurs par leurs chaleurs spécifiques C et *c*, et surtout par le rapport γ de celles-ci. Tout le monde sait aussi que la détermination expéri-

mentale de ces données numériques fondamentales est fort difficile. Cependant, ceux qui n'ont pas eu l'occasion de chercher dans les Tables de données physiques les valeurs de γ, par exemple, ne se doutent pas des écarts extraordinaires qui existent entre les nombres obtenus par des expérimentateurs distingués.

C'est ainsi qu'ayant eu besoin du $(\gamma - 1)$ de la vapeur d'éther, j'ai eu la surprise de constater que les valeurs inscrites dans les Tables de Landolt étaient comprises entre 0,024 et 0,112. En présence de pareils renseignements, il est hasardeux de prendre la moyenne [1].

Aussi, m'a-t-il paru intéressant de fonder une méthode qui permît de calculer γ avec une précision de l'ordre du centième, c'est-à-dire à 0,01 ou 0,02 près.

Comme, d'autre part, il est facile de calculer $(C - c)$ au moyen de la formule classique [2]

$$C - c = \frac{T}{J} \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial T}, \tag{1}$$

et cela avec une grande exactitude si l'on a l'assurance que la vapeur en question obéit sensiblement à la loi des *états correspondants* dans les conditions dont il s'agit, on calculera ensuite C et c.

Toutefois, il faut observer dès maintenant que l'erreur relative sur C, par exemple, est

$$\frac{\delta C}{C} = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{\delta \gamma}{\gamma},$$

de sorte que si $\frac{\delta\gamma}{\gamma} = \frac{1}{100}$, et $\gamma = 1{,}33$, l'erreur relative sur C s'élève à 3 pour 100. Elle peut s'élever à 10 pour 100 pour l'éther.

---

(1) Il se trouve que cette moyenne serait très convenable.

(2) Voir *Ann. de Chimie et de Physique*, 7e série, t, XVII, 1899, p. 484.

PREMIÈRE PARTIE.

Études préliminaires.

La méthode qui sera décrite plus loin exige la connaissance préalable de :

1° La compressibilité de la vapeur aux températures considérées ;

2° Sa pression maxima et, avec précision, la variation de celle-ci avec la température ;

3° Sa chaleur de vaporisation et la chaleur spécifique du liquide en fonction de la température.

I. COMPRESSIBILITÉ. — L'étude des isothermes n'a été faite que pour un petit nombre de vapeurs, et encore n'a-t-elle été réalisée le plus souvent qu'à quelques températures seulement. Mais il suffit, ainsi que je l'ai montré ([1]), d'une seule expérience faite à une température arbitraire, et entre deux pressions plus ou moins différentes pour déterminer si la vapeur obéit ou non à la loi des états correspondants.

Dans le premier cas, on peut calculer son volume spécifique v à T° sous la pression p au moyen de ma formule

$$(2) \qquad M p v = RT\varphi,$$

dans laquelle M désigne la masse moléculaire, $R = 832{,}0.10^5$

([1]) *Ann. de Chimie et de Physique*, 8e série, t. XIX, 1910, p. 445 à 448. Les coefficients des formules ont été légèrement modifiés depuis. Ainsi modifiées, ces formules s'accordent aussi bien avec nos expériences et mieux encore qu'auparavant avec celles de M. P. Chappuis (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 8e série, t. XIX, p. 475). v est calculé à $\frac{1}{10000}$ près si la température réduite est $\geqq 0{,}6$ et pour les pressions réduites $\leqq 0{,}03$.

C. G. S., et φ une fonction de la température et de la pression réduites que j'écris de la manière suivante

$$(3) \qquad \varphi = 1 - ez - e^2 u.$$

Dans cette formule, $e = 76$ fois la pression réduite (c'est-à-dire le quotient de la pression p en centimètres de mercure par la pression critique π en atmosphères), et si χ désigne l'inverse de la température réduite, nos expériences sur la compressibilité des gaz normaux sont très bien représentés par

$$z = 18,61.10^{-4}\chi[\chi^3 + 1,45\chi(2-\chi) - 1],$$
$$u = 3,46.10^{-4}\chi^3(\chi - 1).$$

Dans le second cas, il suffit de remplacer dans le calcul de e la pression critique expérimentale par un nombre convenable que j'ai appelé *pression critique apparente*, et qui se calcule au moyen de l'expérience unique invoquée plus haut. C'est ce que j'ai dû faire, par exemple, pour la benzine [1].

L'éther semble obéir à la loi des états correspondants dans les limites où nous aurons à le considérer. En effet, le coefficient d'écart à la loi de Mariotte $A_1^2 = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{p_1 v_1 (p_2 - p_1)}$ calculé au moyen de nos formules serait à 50°, entre 90^{cm} et 120^{cm} : 577.10^{-6}, alors que les expériences de Ramsay et Young donnent 578.10^{-6}. On ne saurait souhaiter une meilleure concordance.

A défaut de bonnes expériences sur la compressibilité de la vapeur d'eau, j'ai calculé le volume spécifique de cette vapeur saturante à 100°, en admettant les constantes critiques trouvées par Battelli. Le nombre obtenu est 1679^{cm^3}. Admettant pour la chaleur latente de la vapeur

---

(1) *Ibid.*, p. 473.

d'eau, d'après Henning (1), 538,5, on en déduit par la formule de Clapeyron la variation de la pression maxima F avec la température $\frac{dF}{dt} = 27{,}01^{mm}$ de mercure, c'est-à-dire très sensiblement la moyenne entre les nombres obtenus expérimentalement par P. Chappuis (2) et par Holborn et Henning (3) (26,94 et 27,12).

Avec la chaleur latente d'après Regnault on trouve 26,93, nombre pratiquement confondu avec celui de Chappuis.

Il n'est, certes, pas démontré par là que la vapeur d'eau soit tout à fait normale; mais rien ne nous autorise à supposer le contraire (4). Quoi qu'il en soit, les erreurs provenant de cette hypothèse seront sans importance vis-à-vis de celles pouvant résulter de l'imperfection des autres données.

II. **Pressions maxima**. — *a. Vapeur d'eau.* — Les recherches classiques de Regnault semblaient avoir fixé définitivement les valeurs de la pression maxima de la vapeur d'eau et aussi de quelques autres liquides à diverses températures. Cependant, j'ai professé bien des fois que les pressions observées par Regnault dans sa méthode dynamique devaient être un peu trop fortes. Bien que l'eau condensée qui retourne à la chaudière y

---

(1) *Annalen d. Phys. und Ch.*, 4e série, t. XXIX, 1909, p. 464.

(2) Chappuis, *Procès-verbaux des séances du Comité intern. des Poids et Mesures*. Session de 1900, p. 31.

(3) Holborn et Henning, *Annalen*, 4e série, t. XXVI, p. 882.

(4) Si les vapeurs d'eau et d'éther appartiennent au même groupe, l'expression $\frac{1}{F}\frac{dF}{dT}\,\theta_{crit.}$ doit avoir la même valeur à des températures correspondantes, c'est-à-dire par exemple 100° pour l'eau et 0°,4 pour l'éther. Or on trouve pour l'éther à 0°,4, d'après Young et Ramsay, 22,2 et pour la vapeur d'eau à 100°, d'après Chappuis, 22,4.

ramène un peu d'air, la surchauffe ne saurait être complètement évitée, et il n'est pas douteux que l'ébullition ne soit quelque peu tumultueuse. Chaque fois qu'une grosse bulle crève, il en résulte un surcroît momentané de pression, et le manomètre, séparé de la chaudière par un tube long et étroit, accuse une moyenne entre la pression momentanément exagérée et la pression d'équilibre.

On sait, en effet, que Broch a déduit des expériences de Regnault qu'à 100° $\frac{dF}{dt} = 27^{mm},25$ de mercure, nombre certainement trop élevé d'après les observations relatées plus haut (p. 581) et quelques expériences personnelles [1].

En conséquence, j'ai adopté pour la vapeur d'eau les résultats de Holborn et Henning (*loc. cit.*). Mais, mes calculs ne devant s'étendre qu'entre 80° et 160°, j'ai trouvé avantageux de remplacer leur formule empirique par la formule logarithmique suivante, dans laquelle $\theta = t - 100$:

$$(4) \quad \log F = 1{,}88081 + 0{,}0154860\,\theta - 462.10^{-7}\theta^2 + 103.10^{-9}\theta^3,$$

Elle représente bien les résultats des auteurs entre 100° et 160°, ainsi qu'on peut s'en assurer ci-après, et donne à 100° : $\frac{dF}{dt} = 27{,}10$. Au-dessous de 100°, les nombres calculés s'écartant un peu plus des nombres observés, j'ai cru bon de modifier légèrement les coefficients pour l'application à 90° et à 80° :

$$(4^{bis}) \quad \log F = 1{,}88081 + 0{,}01551\,\theta - 48.10^{-6}\theta^2 + 127.10^{-9}\theta^3.$$

Il en résulte malheureusement que les résultats ultérieurs ne se raccordent pas rigoureusement à 100°.

On en déduit aisément $\frac{1}{F}\frac{dF}{dT}$ que j'ai joint au Tableau, et dont nous aurons besoin plus loin. J'y ai ajouté les

[1] A. Leduc, *Comptes rendus*, t. CXLIV, p, 1259.

valeurs de F d'après Battelli et Regnault. On verra que l'accord est loin d'être parfait, ce qui m'a dissuadé de prendre les valeurs moyennes.

t.	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$	$\frac{1}{F}\frac{dF}{dT}$.	F_R.	F_B,
160°....	463,3	463,3	0,02545	465,1	463,4
150....	356,87	356,85	2680	358,1	357,8
140....	270,95	270,95	2828	271,8	272,5
130....	202,56	202,58	2992	203,0	204,3
120....	148,89	148,89	3168	149,1	150,3
110....	107,45	107,44	3360	107,54	108,3
100....	76	76	3566	76	
90,...	52,58	52,575	3801	52,60	
80....	35,51	35,514	4048	35,55	

b. Éther et benzène. — J'ai adopté les résultats de Ramsay et Young [1], et je les ai représentés par les formules suivantes :

$$\text{Éther : } \log F = 1{,}26694 + 207.10^{-4}t - 94.10^{-6}t^2 + 31.10^{-8}t^3,$$

$$\text{Benzène : } \log F = 0{,}87309 + 0{,}02068(t-20) - 76.10^{-6}(t-20)^2 + 17.10^{-8}(t-20)^3.$$

J'ai rapproché, dans le Tableau ci-après, les données expérimentales des nombres calculés, et j'y ai joint les valeurs de $\frac{1}{F}\frac{dF}{dt}$ calculées au moyen des mêmes formules :

[1] YOUNG, *Journ. of Chem. Soc.*, t. LV, 1899, p. 486 (Benzène) et RAMSAY et YOUNG, *Philos. Trans.*, t. CLXXVIII, 1887 (Éther).



Éther.

t.	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$	$\frac{1}{F}\frac{dF}{dt}$.
°			
0	18,49	18,49	0,04766
10	29,178	29,164	4355
20	44,236	44,240	3986
30	64,792	64,820	3660
40	92,118	92,126	3377
50	127,611	127,553	3137
60	172,813	172,784	2940

Benzène.

t.	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$	$\frac{1}{F}\frac{dt}{dt}$.
°			
40	18,108	18,100	0,04108
50	26,897	26,896	3818
60	38,858	38,867	3551
70	54,740	54,745	3307
80	75,362	75,337	3085
90	101,61	101,53	2887
100	134,43	134,32	2712
110	174,82	174,83	2563
120	223,81	224,43	2436

III. Chaleurs latentes et chaleurs spécifiques. — Je représenterai par L les chaleurs latentes, par Q les chaleurs totales et par x les chaleurs spécifiques vraies à t^o.

a. Vapeur d'eau. — J'ai adopté pour la chaleur latente de vaporisation de l'eau les nombres de Henning (1), et pour la chaleur spécifique de l'eau liquide ceux de Diétérici (2). Mais, n'ayant à utiliser ces résultats que dans certaines limites (imposées par la condition que les calculs relatifs à la compressibilité comportent la précision suffisante), j'ai relié les nombres des auteurs par des formules

(1) *Annalen*, 4e série, t. XXIX, p. 464.
(2) *Annalen*, t. XVI, 1905, p. 610.

légèrement différentes des leurs :

$$L = 538,5 - 0,65(t - 100) - 8.10^{-4}(t - 100)^2,$$
$$Q = 595,5 + 0,508\,t - 85.10^{-5}t^2 + 7.10^{-7}t^3,$$
$$\varkappa = 0,998 - 10^{-4}t + 21.10^{-7}t^2.$$

J'ai rapproché, dans le Tableau suivant, les valeurs de L ainsi calculées de celles relevées dans le Tableau récapitulatif de Henning. J'y ai joint les valeurs de $\frac{dQ}{dt}$.

t.	$L_{obs.}$	$L_{calc.}$	$\frac{dQ}{dt}$.
80°	551,1	551,18	0,385
90	545,0	544,92	0,372
100	538,7	538,5	0,359
110	532,1	531,92	0,346
120	525,3	525,18	0,334
130	518,2	518,28	0,322
140	510,9	511,22	0,311
150	503,8	504	0,300
160	496,6	496,62	0,290

On voit que $\frac{dQ}{dt}$ est très variable, tandis que Regnault le considère comme constant et égal à 0,305.

b. Éther et benzène. — J'ai adopté pour l'éther les formules proposées par Winkelmann ([1])

$$L = 93,5 - 0,1082\,t - 503.10^{-6}t^2,$$
$$Q = 93,5 + 0,4208\,t - 208.10^{-6}t^2,$$
$$\varkappa = 0,529 + 59.10^{-6}t.$$

Pour la benzine, d'après Regnault,

$$Q = 109 + 0,244\,t - 13.10^{-5}t^2,$$
$$\varkappa = 0,314 + 29.10^{-4}t - 51.10^{-7}t^2.$$

Le Tableau ci-après donne les valeurs de L calculées au moyen de ces formules :

([1]) *Wiedemann Annalen*, t. IX, 1880, p. 208.

Éther.

t.	L.	$\frac{dQ}{dt}$.
0°	93,5	0,421
10	92,37	0,417
20	91,13	0,412
30	89,80	0,408
40	88,37	0,404
50	86,83	0,400
60	85,20	0,396

Benzène.

t.	L.	$\frac{dQ}{dt}$.
40°	103,78	0,234
50	101,76	0,231
60	99,48	0,228
70	96,94	0,225
80	94,16	0,223
90	91,14	0,221
100	87,90	0,218
110	84,44	0,215
120	80,79	0,213

Remarque générale. — Quoiqu'il ne faille pas se faire d'illusion sur la valeur des décimales inscrites dans ces divers Tableaux, les chaleurs latentes n'étant pas connues à $\frac{1}{1000}$ près de leur valeur, il est nécessaire, pour obtenir γ le plus exactement possible, d'en conserver un certain nombre telles qu'elles sont données par les formules; car le calcul fait intervenir des *différences* qui pourraient changer notablement si l'on supprimait les chiffres incertains. On s'en rendra compte aisément en suivant le calcul.

DEUXIÈME PARTIE.

Calcul des chaleurs spécifiques.

I. Vapeurs saturantes. — Nous devons distinguer deux cas, suivant que la vapeur saturante se condense par-

tiellement par détente adiabatique, ou bien, au contraire, par compression adiabatique. Pour fixer les idées, nous nous occuperons successivement de l'eau, puis de l'éther qui représentent ces deux types, et ensuite du benzène qui passe du premier type au second vers 115°.

a. Cas de l'eau. — Nous nous proposons d'abord de calculer le rapport γ au voisinage immédiat de la saturation. A cet effet, faisons parcourir au fluide le cycle élémentaire suivant, d'une manière réversible (*fig.* 1).

Fig. 1.

L'unité de masse de liquide ayant été portée de T° à $(\mathrm{T} + d\mathrm{T})°$, (AB), transformons-la en vapeur saturante à cette dernière température. Puis, faisons subir à cette vapeur une détente isothermique $-dp_1$, telle qu'une détente adiabatique consécutive $-dp_2$ la ramène à l'état de vapeur saturante à T°(E), c'est-à-dire qu'on ait

$$(5) \qquad dp_1 + dp_2 = d\mathrm{F} = \frac{d\mathrm{F}}{d\mathrm{T}} d\mathrm{T},$$

F étant la pression maxima à T°. Enfin, liquéfions-la à T°.

La quantité de chaleur dq fournie à la vapeur pendant la détente isothermique a pour expression classique

$$dq = -h\, dp_1 = \frac{\mathrm{T}}{\mathrm{J}} \frac{\partial v}{\partial \mathrm{T}} dp_1.$$

Avec ma notation, elle s'écrit, $\frac{\partial v}{\partial t}$ étant tiré de la formule (2),

$$(6) \qquad dq = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{JMF}} \left(\varphi + \mathrm{T} \frac{\partial \varphi}{\partial \mathrm{T}} \right) dp_1.$$

Écrivons que la variation d'entropie est nulle le long

de ce cycle fermé :

$$\varkappa \frac{dT}{T} + \frac{L + \frac{dL}{dT} dT}{T + dT} + \frac{dq}{T + dT} - \frac{L}{T} = 0.$$

On en déduit immédiatement

$$(7) \qquad dq = \left(\frac{L}{T} - \frac{dQ}{dT}\right) dT,$$

et, en égalant les valeurs (6) et (7) de dq, on obtient

$$(8) \qquad dp_1 = \frac{JMF}{RT} \frac{\frac{L}{T} - \frac{dQ}{dT}}{\varphi + T\frac{\partial\varphi}{\partial T}} dT.$$

D'autre part, la détente adiabatique fournit l'équation classique (15)

$$C\,dT = \frac{C - c}{\frac{\partial p}{\partial T}} dp_2,$$

qui devient, en remplaçant $\frac{\partial p}{\partial T}$ par sa valeur (16) tirée de la formule (2),

$$(9) \qquad C\,dT = (C - c)\frac{T}{F} \frac{\varphi - p\frac{\partial\varphi}{\partial p}}{\varphi + T\frac{\partial\varphi}{\partial T}} dp_2.$$

Reportons-nous à la formule (3) et posons

$$(10) \quad 1 + \varepsilon_1 = \varphi + T\frac{\partial\varphi}{\partial T} = 1 + e\left(\chi\frac{\partial z}{\partial\chi} - z\right) + e^2\left(\chi\frac{\partial u}{\partial\chi} - u\right),$$

$$(11) \quad 1 + \varepsilon_2 = \frac{\varphi + T\frac{\partial\varphi}{\partial T}}{\varphi - p\frac{\partial\varphi}{\partial p}} = 1 + e\left(\chi\frac{\partial z}{\partial\chi} - z\right) + e^2\left(\frac{\partial u}{\partial\chi} - 2u\right),$$

puis éliminons dp_1 et dp_2 entre les équations (5), (8) et (9). Il vient

$$(12) \qquad \frac{\gamma}{\gamma - 1} = \frac{T}{t + \varepsilon_2}\frac{1}{F}\frac{dF}{dT} - \frac{JM}{R}\frac{\frac{L}{T} - \frac{dQ}{dT}}{(1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)}.$$

b. Cas de l'éther. — L'unité de masse ayant été vaporisée à $(T + dT)^\circ$ comme précédemment, nous produirons d'abord une détente adiabatique $-dp_1$ qui l'amène à T° à l'état de vapeur non saturante, puis une compression isothermique $+ dp_2$ qui la rende saturante.

On a donc cette fois

$$dp_1 - dp_2 = dF. \tag{5 bis}$$

En reproduisant les raisonnements, on trouve aisément que

$$dp_1 = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{F}{T}(1 + \varepsilon_2)\,dT, \tag{9 bis}$$

$$dp_2 = -\frac{JMF}{RT(1 + \varepsilon_1)}\left(\frac{L}{T} - \frac{dQ}{dT}\right)dT, \tag{8 bis}$$

de sorte que la formule finale est la même. On remarquera seulement que $\frac{L}{T} - \frac{dQ}{dT}$ est < 0.

Pour la benzine, ce changement de signe a lieu vers 115°, d'après les données admises plus haut.

Calcul de C *et* c. — Il suffit maintenant de calculer $(C - c)$ au moyen de la formule (1) pour connaître C et c. Remplaçant, dans cette formule, $\frac{\partial p}{\partial T}$ et $\frac{\partial v}{\partial T}$ par les valeurs déjà utilisées plus haut, on trouve aisément que

$$C - c = \frac{R}{JM}(1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2). \tag{13}$$

On obtient donc C, par exemple, en faisant le produit des expressions (12) et (13), puis c par différence. Mais si l'on ne voulait calculer que C et non γ, on écrirait

$$C = \frac{RT}{JM}(1 + \varepsilon_1)\frac{1}{F}\frac{dF}{dT} - \left(\frac{L}{T} - \frac{dQ}{dT}\right), \tag{14}$$

qui met bien en évidence l'importance de la correction ε_1 provenant de l'*écart à la loi de Mariotte*.

On trouvera, dans les Tableaux ci-après, les résultats obtenus pour les trois corps étudiés, dans les limites où mes formules empiriques permettent de calculer ε_1 et ε_2 avec une approximation suffisante :

Vapeur d'eau.

t.	γ_s.	C.	c.
80°	1,362	0,431	0,316
90	1,368	0,432	0,316
100	1,373	0,434	0,315
110	1,376	0,438	0,318
120	1,378	0,447	0,324
130	1,379	0,458	0,332
140	1,380	0,471	0,342
150	1,378	0,490	0,356
160	1,375	0,513	0,373

Benzène.

t.	γ_s.	C.	c.
40°	1,128	0,240	0,213
50	1,129	0,244	0,216
60	1,130	0,248	0,220
70	1,131	0,253	0,224
80	1,132	0,259	0,229
90	1,134	0,267	0,235
100	1,136	0,276	0,243
110	1,137	0,287	0,253
120	1,139	0,301	0,264

Éther.

t.	γ_s.	C.	c.
0°	1,071	0,443	0,414
10	1,074	0,441	0,411
20	1,077	0,441	0,409
30	1,081	0,443	0,410
40	1,085	0,447	0,412
50	1,090	0,454	0,416
60	1,096	0,465	0,424

Je désigne par γ_s les valeurs de γ pour les vapeurs

saturantes. On voit que, pour l'éther, et surtout pour la benzine, la variation de γ_s est presque linéaire dans les limites considérées. Pour la vapeur d'eau, la loi est plus compliquée, et il peut être commode de représenter la variation par la formule suivante [1] qui est suffisante, et où $\theta = t - 100$,

$$\gamma_s = 1,373 + 4.10^{-4}\theta - 8.10^{-6}\theta^2 + 3.10^{-8}\theta^3.$$

Il convient d'observer que les troisièmes décimales ne sauraient être garanties et il en est de même *a fortiori* pour C dont la seconde décimale même est souvent incertaine. Les minima trouvés pour C et c de l'eau et de l'éther sont donc douteux.

Les variations dépendent ici à la fois de la température et de la pression. Nous examinerons plus loin l'influence de chacune de ces variables.

II. Vapeurs non saturantes. — La même méthode s'applique au calcul de γ pour les vapeurs sèches : il suffit de remplacer le cycle élémentaire par un cycle fini. Mais, au lieu de considérer γ à une température et à une pression bien définies, nous serons obligés de le faire correspondre à une température et à une pression moyennes. De là une incertitude d'autant plus grande que les températures donnant lieu à ces moyennes seront plus éloignées l'une de l'autre.

a. Cas de l'eau. — Faisons parcourir à l'unité de masse de fluide le cycle suivant d'une manière réversible (*fig.* 2) :

1° De A en B, la vapeur, prise à T_0° sous la pression p_0

(1) Dans une Note aux *Comptes rendus* (t. CLIV, p. 812), j'ai donné par erreur une formule et un Tableau légèrement différents provenant de l'application d'une formule unique en F très voisine de (4). Les différences sont d'ailleurs inférieures aux erreurs expérimentales inévitables.



inférieure à la pression maxima F_0, est comprimée isothermiquement jusqu'à cette dernière pression F_0;

2° De B en C, elle est liquéfiée entièrement à T_0^0;

3° De C en D, le liquide est chauffé de T_0^0 à T_1^0, sous une pression variable, égale à chaque instant à la force élastique maxima de sa vapeur;

4° De D en E, il est transformé en vapeur saturante à T_1^0;

5° De E en F, cette vapeur subit une détente isothermique depuis la pression maxima F_1 jusqu'à une certaine pression p_1, telle que la détente adiabatique FA ramène la vapeur à l'état initial (T_0 p_0).

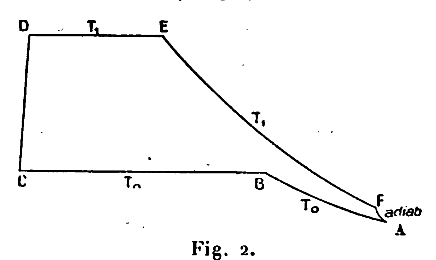


Fig. 2.

Pour conduire le calcul d'une manière systématique et commode, il convient de prendre pour p_0 une partie aliquote de F_0. Soit $F_0 = np_0$. On prendra, par exemple, $n = 2$, puis $n = 4$, et, à titre de contrôle, $n = 1$, les résultats devant se raccorder avec ceux obtenus plus haut.

La valeur de γ étant toujours définie par la relation

$$(15)\qquad \mathrm{C}\,d\mathrm{T} = \frac{\mathrm{C} - c}{\dfrac{\partial p}{\partial \mathrm{T}}}\,dp,$$

on remplace encore $\dfrac{\partial p}{\partial \mathrm{T}}$ par sa valeur tirée de l'équation (2)

$$(16)\qquad \frac{\partial p}{\partial \mathrm{T}} = \frac{p}{\mathrm{T}}\,\frac{1 + \dfrac{\mathrm{T}}{\varphi}\dfrac{\partial \varphi}{\partial \mathrm{T}}}{1 - \dfrac{p}{\varphi}\dfrac{\partial \varphi}{\partial \mathrm{T}}} = \frac{p}{\mathrm{T}}\Big[1 + e\Big(\chi\frac{\partial z}{\partial \chi} - z\Big) + e^2\Big(\chi\frac{\partial u}{\partial \chi} - 2u\Big)\Big].$$

L'expression entre crochets se réduirait à 1 dans le cas du gaz parfait; exprimons-la en général par $(1+\varepsilon)$ L'équation s'écrit alors

$$(17)\qquad \frac{\gamma}{\gamma-1}\,\frac{dT}{T}=\frac{1}{1+\varepsilon}\,\frac{dp}{p}.$$

On obtiendra une valeur moyenne de γ suffisamment approchée (entre les températures T_0 et T_1 et les pressions p_0 et p_1) en intégrant cette équation comme si γ était constant, après avoir remplacé ε par sa valeur moyenne, obtenue en prenant

$$e=\frac{p_1+p_0}{2\pi}\qquad\text{et}\qquad \chi=\frac{2\theta}{T_1+T_0},$$

p_1 ayant été calculé comme nous allons l'indiquer.

Les valeurs de γ et ε seront d'autant mieux définies que l'intervalle (T_1-T_0) sera plus faible. L'expérience montre cependant qu'en général il n'y a pas lieu de le prendre inférieur à 10°.

On a donc

$$\frac{\gamma}{\gamma-1}\,\mathcal{L}\frac{T_1}{T_0}=\frac{1}{1-\varepsilon}\,\mathcal{L}\frac{p_1}{p_0}$$

ou

$$(18)\qquad \frac{\gamma}{\gamma-1}=\frac{\log p_1-\log p_0}{(1+\varepsilon)(\log T_1-\log T_0)}.$$

Calcul de p_1. — Soient L_0 et L_1 les chaleurs latentes de vaporisation à T_0 et T_1, et

$$\varkappa=\lambda+\mu t+\nu t^2$$

la chaleur spécifique vraie du liquide à la température T; enfin Q_0 la quantité de chaleur rendue à la source froide pendant la compression isothermique AB et Q_1 la chaleur empruntée à la source chaude pendant la détente isothermique EF. L'application du principe de l'entropie fournit la relation

$$(19)\qquad \int_{T_0}^{T_1}\varkappa\,\frac{dT}{T}+\frac{L_1}{T_1}+\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_0}{T_0}-\frac{L_0}{T_0}=0,$$

et l'on a

$$\int_{T_0}^{T_1} \varkappa\, dT = \lambda \,\mathcal{L} \frac{T_1}{T_0} + \mu(T_1 - T_0) + \frac{\nu}{2}(T_1^2 - T_0^2).$$

Nous calculerons Q_0 par exemple au moyen de la formule classique exprimant le travail le long d'une isotherme

$$\mathfrak{E}_0 = T_0 \int_{p_0}^{F_0} \frac{\partial v}{\partial T} dp.$$

Nous remplacerons $\frac{\partial v}{\partial T}$ par sa valeur tirée de (2), ce qui donne

$$\mathfrak{E}_0 = \frac{RT_0}{M} \int_{p_0}^{F_0} \left(\varphi + T \frac{\partial \varphi}{\partial T}\right) \frac{dp}{p}.$$

Le développement de la parenthèse est

$$1 + e\left(\chi \frac{\partial z}{\partial \chi} - z\right) + e^2 \left(\chi \frac{\partial u}{\partial \chi} - u\right),$$

de sorte qu'en remplaçant e par sa valeur $\frac{p}{\pi}$, on a

$$\mathfrak{E}_0 = \frac{RT_0}{M}\left[\int \frac{dp}{p} + \frac{1}{\pi}\left(\chi \frac{\partial z}{\partial \chi} - z\right) \int dp \right.$$
$$\left. + \frac{1}{\pi^2}\left(\chi \frac{\partial u}{\partial \chi} - u\right) \int p\, dp\right],$$

d'où

$$\text{(20)} \qquad \frac{Q_0}{T_0} = \frac{R}{JM}\left[\mathcal{L} \frac{F_0}{p_0} + (e_0 - e'_0)\left(\chi \frac{\partial z}{\partial \chi} - z\right)_0 \right.$$
$$\left. + \frac{e_0^2 - e_0'^2}{2}\left(\chi \frac{\partial u}{\partial \chi} - u\right)_0\right],$$

formule dans laquelle $e_0 = \frac{F_0}{\pi}$ et $e'_0 = \frac{p_0}{\pi}$.

On a de même, en écrivant $e_1 = \frac{F_1}{\pi}$ et $e'_1 = \frac{p_1}{\pi}$,

$$\text{(20 bis)} \qquad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{R}{JM}\left[\mathcal{L} \frac{F_1}{p_1} + (e_1 - e'_1)\left(\chi \frac{\partial z}{\partial \chi} - z\right)_1 \right.$$
$$\left. + \frac{e_1^2 - e_1'^2}{2}\left(\chi \frac{\partial u}{\partial \chi} - u\right)_1\right].$$

Écrivons ces deux expressions

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{R}{JM}\left[\mathcal{L}\frac{F_0}{p_0} + \omega_0\right], \qquad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{R}{JM}\left[\mathcal{L}\frac{F_1}{p_1} + \omega_1\right],$$

et portons ces valeurs dans l'équation (19). Il vient, en tenant compte de ce que $F_0 = np_0$, désignant par N le module (inverse du log. nat. de 10), et posant

$$B = \frac{JM}{R} N \left(\frac{L_0}{T_0} - \frac{L_1}{T_1} - \int_{T_0}^{T_1} x \frac{dT}{T}\right),$$

(21) $$\log p_1 = \log F_1 - \log n - B + N(\omega_1 - \omega_0).$$

Enfin, en portant cette valeur dans la formule (18), on obtient la formule définitive

(22) $$\frac{\gamma}{\gamma - 1} = \frac{\log F_1 - \log F_0 - B - N\omega_0 + N\omega_1}{(1+\varepsilon)(\log T_1 - \log T_0)}.$$

On voit qu'il convient de prendre comme première variable l'intervalle de températures $(T_1 - T_0)$, ce qui fixe F_0 F_1 et B, puis de faire varier n dans chaque intervalle, comme il est dit plus haut, et de calculer pour chaque valeur de n : ω, puis p_1 et ω_0, et enfin ε [1].

ω_0 se calcule immédiatement, puisque e_0 et e'_0 sont donnés ; mais le calcul de ω_1 exige au moins deux approximations successives, puisque $e'_1 = \frac{p_1}{\pi}$ et qu'il s'agit de calculer p_1. Il en est de même de ε.

La première approximation de p_1 s'obtiendra en négligeant $N(\omega_0 - \omega_1)$.

Remarquons que supprimer ω_0, ω_1 et ε revient à considérer la vapeur comme gaz parfait : γ serait alors indépendant de la pression.

---

[1] Comme bien on pense, j'ai construit des courbes donnant immédiatement, en fonction de χ, les valeurs de $\left(\chi\frac{\partial z}{\partial \chi} - z\right)$ et $\left(\chi\frac{\partial u}{\partial \chi} - u\right)$.



Autre méthode. — La méthode que je viens d'exposer a l'inconvénient de ne donner pour γ qu'une valeur moyenne correspondant à un intervalle de températures et de pressions qu'on ne peut pas réduire indéfiniment. En outre, et en conséquence, la correction ε offre quelque incertitude.

On peut se libérer de ces difficultés en recourant à un *cycle infiniment petit* (*fig.* 3).

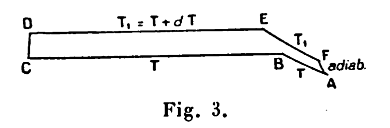


Fig. 3.

Prenons l'unité de masse de vapeur à T^o sous la pression $p = \frac{F}{n}(A)$ et comprimons-la isothermiquement jusqu'à complète liquéfaction (ABC). Portons le liquide obtenu à $T_1 = T + dT$ (CD), transformons-le d'abord en vapeur saturante à T_1, puis produisons la détente isothermique EF jusqu'à la pression $(p + \alpha)$ telle qu'une détente adiabatique FA ramène la vapeur à l'état initial (T, p).

Soient q et q_1 les quantités de chaleur évoluées le long de BA et EF. Le principe de l'entropie fournit l'équation

$$-\frac{q}{T} - \frac{L}{T} + x\frac{dT}{T} + \frac{L + \frac{dL}{dT}dT}{T + dT} + \frac{q_1}{T_1} = 0,$$

ou, en représentant toujours par Q la chaleur totale de vaporisation

$$\left(\frac{dQ}{dT} - \frac{L}{T}\right)\frac{dT}{T} + \frac{q_1}{T_1} - \frac{q}{T} = 0. \qquad (23)$$

Reproduisant un calcul déjà fait (*voir* p. 594), on trouve aisément que

$$\frac{JM}{R}\frac{q}{T} = \mathfrak{L}\frac{F}{p} + \omega = \mathfrak{L}n + \omega, \qquad (24)$$

ω désignant l'expression

$$(e-e')\left(\chi\frac{\partial z}{\partial\chi}-z\right)+\frac{e^2-e'^2}{2}\left(\chi\frac{\partial u}{\partial\chi}-u\right),$$

dans laquelle

$$e=\frac{F}{\pi}\qquad\text{et}\qquad e'=\frac{p}{\pi}=\frac{F}{n\pi}.$$

De même,

$$(24\ bis)\qquad \frac{JM}{R}\frac{q_1}{T_1}=\mathfrak{L}\frac{F+dF}{p+\alpha}+\omega',$$

et comme dF et α sont infiniment petits, on peut écrire

$$\mathfrak{L}\frac{F+dF}{\frac{F}{n}+\alpha}=\mathfrak{L}n\left[1+\frac{dF-n\alpha}{F}\right]=\mathfrak{L}n+\frac{dF-n\alpha}{F},$$

de sorte que

$$(25)\qquad \frac{JM}{R}\left(\frac{q_1}{T_1}-\frac{q}{T}\right)=\frac{dF-n\alpha}{F}+\omega'-\omega.$$

Or, la différence $(\omega'-\omega)$ tient à deux causes :

1° χ, z et u correspondent à T_1 au lieu de T;

2° $e-e'=\frac{F}{\pi}\left(1-\frac{1}{n}\right)$ est remplacé par

$$\frac{F+dF-\left(\frac{F}{n}+\alpha\right)}{\pi}.$$

Les variations produites sur chacun des facteurs de ω étant infiniment petites, la variation $(\omega-\omega')$ est la somme des variations dues à chacune de ces causes.

Pour la première, on a immédiatement, en se rappelant que $\chi=\frac{\theta}{T}$,

$$(26)\qquad \frac{\partial\omega}{\partial T}dT=-\left[(e-e')\chi^2\frac{\partial^2 z}{\partial\chi^2}+\frac{e^2-e'^2}{2}\chi^2\frac{\partial^2 u}{\partial\chi^2}\right]\frac{dT}{T}=-\tau_1\frac{dT}{T}.$$

Pour la seconde, on a

$$\frac{dF-\alpha}{\pi}\left(\chi\frac{\partial z}{\partial\chi}-z\right)+F\frac{dF-\frac{\alpha}{n}}{\pi^2}\left(\chi\frac{\partial u}{\partial\chi}-u\right),$$

qu'on écrira

$$(27)\quad \left(\frac{dF}{F}-\frac{\alpha}{F}\right)e\left(\chi\frac{\partial z}{\partial\chi}-z\right)+\left(\frac{dF}{F}-\frac{\alpha}{nF}\right)e^2\left(\chi\frac{\partial u}{\partial\chi}-u\right).$$

La combinaison des équations (23) et (25) donne ainsi, en tenant compte de (26) et (27), et si l'on pose, en outre, comme précédemment,

$$\varepsilon_1 = e\left(\chi\frac{\partial z}{\partial\chi}-z\right)+e^2\left(\chi\frac{\partial u}{\partial\chi}-u\right),$$

$$\varepsilon'_1 = e'\left(\chi\frac{\partial z}{\partial\chi}-z\right)+e'^2\left(\chi\frac{\partial u}{\partial\chi}-u\right),$$

$$(28)\quad \frac{JM}{R}\left(\frac{L}{T}-\frac{dQ}{dT}\right)\frac{dT}{T}=\frac{dF}{F}(1+\varepsilon_1)-\frac{n\alpha}{F}(1+\varepsilon'_1)-\eta\frac{dT}{T},$$

e' désignant $\frac{e}{n}$ ou $\frac{F}{\pi n}$.

Or, comme précédemment aussi, γ est défini le long de l'élément adiabatique FA par

$$(\gamma-1)\alpha=\gamma\frac{\partial p}{\partial T}\,dT$$

avec

$$\frac{\partial p}{\partial T}=\frac{p}{T}(1+\varepsilon_2)=\frac{p}{T}\left[1+e\left(\chi\frac{\partial z}{\partial\chi}-z\right)+e^2\left(\ \frac{\partial u}{\partial\chi}-2u\right)\right].$$

On a donc, en remplaçant p par $\frac{F}{n}$,

$$(29)\quad \frac{n\alpha}{F}=\frac{\gamma}{\gamma-1}(1+\varepsilon_2)\frac{dT}{T}.$$

Portant cette valeur dans l'équation (28) et remplaçant dF par $T\frac{dF}{dT}\frac{dT}{T}$, on obtient

$$(30)\quad \frac{\gamma}{\gamma-1}(1+\varepsilon_2)(1+\varepsilon'_1)=\frac{T}{F}\frac{dF}{dT}(1+\varepsilon_1)-\frac{JM}{R}\left(\frac{L}{T}-\frac{dQ}{dT}\right)-\eta.$$

A titre de contrôle, on remarquera que si l'on fait $n=1$, c'est-à-dire $p=F$ ou $e=e'$, on retrouve bien la formule (12) démontrée au début pour la vapeur saturante.

Ce calcul est théoriquement préférable au précédent, puisqu'il ne comporte aucune approximation, et qu'il ne fait pas intervenir de moyennes plus ou moins bien définies. Mais il a l'inconvénient de faire intervenir les dérivées secondes des fonctions empiriques z et u. Or, on sait que deux fonctions qui représentent également bien les résultats d'une série d'expériences, c'est-à-dire avec toute la précision que comportent celles-ci, peuvent avoir des dérivées premières assez différentes, et que par conséquent l'une au moins de ces dérivées représente le phénomène avec moins de fidélité. Nous avons rencontré plus haut cette difficulté avec $\frac{dF}{dT}$ et $\frac{dQ}{dT}$.

Les dérivées secondes sont encore bien plus incertaines. Pour ce motif, je m'en suis tenu, en général, à la méthode précédente, et n'ai fait qu'un petit nombre d'applications de celle-ci à la vapeur d'eau. Les résultats ne différaient que par la troisième décimale : j'ai pris la moyenne.

J'ai construit des courbes représentant la variation de γ avec la pression aux diverses températures comprises entre 80° et 160°, et j'en ai déduit le Tableau suivant :

t.	1^{atm}.	2^{atm}.	3^{atm}.	4^{atm}.	5^{atm}.	6^{atm}.
160....	1,314	1,326	1,338	1,350	1,362	1,374
150....	1,332	1,344	1,356	1,369		
140....	1,346	1,359	1,371			
130....	1,357	1,370				
120....	1,365					
110....	1,372					
100....	1,374					

Je répète qu'en raison surtout de l'incertitude des données L et F, on ne saurait compter sur la troisième décimale; mais je suis porté à croire que, à part peut-être les derniers nombres à 160°, l'erreur sur ces γ ne dépasse pas une unité sur la seconde décimale. On sait que la *détermination expérimentale ne comporte pas cette précision.*

Calcul de C *et* c. — On calcule (C — c) au moyen de la formule (13), puis C et c comme il a été dit plus haut. Je donne ci-après quelques nombres. On voudra bien noter que la deuxième décimale des C et c est très probable pour les premiers, mais moins sûre pour les derniers, bien que j'aie conservé trois décimales :

t.	p^{atm}.	C — c.	C.	c.
100°.....	1	0,1178	0,433	0,315
120.....	1	0,1172	0,438	0,321
140.....	1	0,1153	0,448	0,333
	2	0,1207	0,457	0,336
	3	0,1268	0,468	0,341
150.....	1	0,1149	0,461	0,346
	2	0,1197	0,468	0,348
	4	0,1303	0,484	0,354
160.....	1	0,1145	0,479	0,365
	2	0,1189	0,484	0,365
	4	0,1285	0,496	0,367
	6	0,1392	0,511	0,372

Confrontation avec les données expérimentales. — Regnault trouve C = 0,478 sous la pression atmosphérique, entre 130° et 220°, c'est-à-dire vers 175°. On peut considérer la concordance comme satisfaisante.

Knoblauch et Jacob (1906) trouvent C = 0,459 à 150° sous la même pression. *L'accord est ici parfait.*

Holborn et Henning (1905) trouvent à 150° : 0,476 sous 2^{atm} et 0,510 sous 4^{atm}, au lieu de 0,468 et 0,484. Tandis que dans le premier cas l'accord est très convenable, l'écart est de 5 pour 100 dans le second. Il est probable que la valeur exacte est comprise entre les deux nombres, et il est difficile de dire quel est le plus approché, eu égard aux difficultés de l'expérience.

Je me trouve aussi d'accord avec M. D. Duchesne (1),

(1) *Thèse* de doctorat de l'Université de Paris, 1911.

pour C entre 153° et 180° sous $0^{atm},6$ environ. Mais cet auteur trouve 0,55 au lieu de 0,43 vers 110°, sous $0^{atm},4$. Il est peut-être bon d'ajouter que les écarts accidentels atteignent dans ces expériences 20 pour 100.

Le coefficient de variation de C avec la pression serait, d'après ce qui précède, 0,022 par atmosphère à 140° et 0,013 à 160°. La diminution de ce coefficient lorsque la température s'élève se justifie pleinement.

Quant au coefficient d'augmentation de C avec *t* sous la pression atmosphérique, il passerait de 0,001 environ vers 100° à 0,003 vers 150°. L'augmentation observée par divers auteurs est moins rapide. Lorentz conclut même à une diminution.

Les variations relatives de *c* avec *t* et *p* seraient du même ordre que celles de C.

Réserve. — Il convient de remarquer que les coefficients de température se trouvent très sensiblement altérés pour peu qu'on modifie les formules représentant L et F, tout en restant d'accord avec Holborn et Henning dans les limites d'erreur de leurs expériences, et bien plus profondément si l'on remplace lesdites formules par celles de Regnault.

Si donc on voulait mieux connaître les variations de C et *c* avec la température, c'est sur la détermination précise de F et L que devrait porter l'effort.

b. Cas de l'éther. — La seule différence consiste en ce que B est négatif. A titre d'exemples, je citerai quelques résultats obtenus avec $n = 4$:

t.	Sous $p =$	γ.		γ.	Sous $p =$
15...	10 cm	1,069	au lieu de	1,075	36 cm
35...	22	1,072	au lieu de	1,083	77,5
55...	40	1,080	au lieu de	1,093	149



On voit par là que les valeurs expérimentales de ($\gamma - 1$) auxquelles je faisais allusion au début sont, l'une notablement trop forte (0,112), et l'autre énormément trop faible (0,024).

Je n'insisterai pas davantage sur ce sujet, chacun pouvant aisément calculer par la méthode que je viens de décrire les nombres dont il pourrait avoir besoin.

Formule de Rankine. — $pv^n =$ const.

Dans l'étude que nous venons de faire de la détente ou de la compression adiabatiques, les vapeurs sont toujours supposées sèches ou simplement saturées. Il est probable que les mêmes formules s'appliqueraient sans changement aux vapeurs sursaturées. Mais il y a discontinuité si par exemple de la vapeur d'eau, primitivement sèche et contenant des germes, se détend adiabatiquement et dépasse le point de saturation.

a. Cas de l'eau. — Jusque-là, on pouvait lui appliquer la formule de Laplace $pv^\gamma =$ const., à condition de remplacer le rapport γ des chaleurs spécifiques par un nombre plus ou moins voisin, variable avec l'intervalle considéré. A partir du moment où commence la condensation, on peut encore conserver la même formule, mais en remplaçant γ par un nombre n notablement différent, qui d'ailleurs varie aussi légèrement, ainsi que nous allons l'établir, avec la température et aussi avec la pression qui n'est autre que la force élastique maxima.

La formule classique $pv^n =$ const. avec n constant, connue sous le nom de *formule de Rankine,* est généralement appliquée par les ingénieurs avec $n = 1,135$, d'après Zeuner [1], ou bien $n = 1,140$, d'après Grashof [2].

---

(1) Zeuner, *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 330.

(2) Grashof, *Bulletin de la Société des ingénieurs allemands*, t. VIII, p. 151.

Je me suis proposé de préciser la valeur de n qu'il convient d'employer suivant les températures entre lesquelles se produit la détente. Comme plus haut, mon calcul est limité aux températures 80° et 160°.

Considérons l'unité de masse d'eau parcourant le cycle

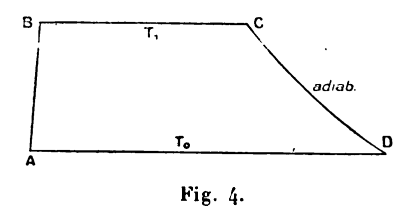


Fig. 4.

théorique de la machine à vapeur dit *cycle de Rankine* (*fig.* 4), entre T_0 et T_1, et soit x le titre de la vapeur à la fin de la détente adiabatique. Le principe de l'entropie fournit la relation

(31) $$\int_{T_0}^{T_1} x \frac{dT}{T} + \frac{L_1}{T_1} = \frac{L_0 x}{T_0},$$

d'où l'on tire x.

L'unité de masse de vapeur occupe bien le volume v_1 (spécifique) à T_1, sous la pression maxima p_1, tandis qu'à T_0, c'est la masse x seulement qui occupe le volume v_0 sous la pression maxima p_0, le volume de la masse $(1-x)$ d'eau condensée étant négligeable. On a donc

$$M p_1 v_1 = RT_1 \varphi_1,$$
$$M p_0 v_0 = x RT_0 \varphi_0,$$

d'où

(32) $$x \frac{p_1 v_1}{T_1 \varphi_1} = \frac{p_0 v_0}{T_0 \varphi_0},$$

qui, combinée avec

$$p_1 v_1^n = p_0 v_0^n,$$

donne finalement

(33) $$\frac{n-1}{n} = \frac{\log T_1 - \log T_0 + \log \varphi_1 - \log \varphi_0 - \log x}{\log p_1 - \log p_0}.$$

Le Tableau ci-dessous a été calculé en partageant l'échelle que j'avais en vue en intervalles de 10°. Les résultats obtenus montrent qu'il n'y avait pas lieu de subdiviser ces intervalles.

Intervalles	n.	x.
de 160° à 150°	1,142	0,9829
150 à 140	1,144	0,9824
140 à 130	1,144	0,9820
130 à 120	1,144	0,9815
120 à 110	1,142	0,9810
110 à 100	1,140	0,9805
100 à 90	1,137	0,9800
90 à 80	1,134	0,9794

L'incertitude qui règne encore sur les données numériques utilisées ne permet pas de garantir l'exactitude de la troisième décimale de n. Cependant, si l'on reprend le calcul avec les données numériques de Regnault, on arrive à des résultats fort peu différents, comme le montre le Tableau ci-après [1] :

	D'après Regnault.		D'après Holborn et Henning.	
Intervalles	n.	x.	n.	x.
de 160° à 140°	1,141	0,9661	1,143	0,9656
140 à 120	1,144	0,9636	1,144	0,9638
120 à 100	1,143	0,9608	1,141	0,9619
100 à 80	1,139	0,9578	1,136	0,9598

Après cette confrontation, la variation de n ne peut laisser aucun doute. Il semble même certain qu'il passe par un maximum vers 135°.

[1] L'erreur pouvant provenir de l'inexactitude des valeurs de φ tenant par exemple à ce que la vapeur d'eau ne serait pas tout à fait normale au point de vue des états correspondants est insignifiante; car φ augmentant avec la température et diminuant avec la pression, il se trouve que $\frac{\varphi_1}{\varphi_0}$ est très voisin de 1.

On remarque aussi que x diminue légèrement en même temps que la température initiale.

Si l'on s'en tient au premier Tableau, on trouve aisément que le titre de la vapeur après une détente de θ^o effectuée à partir de 160° est représentée exactement par

$$(34) \qquad x = (0,9983)^\theta \left[1 + \frac{\theta(\theta-1)}{2} \times 5.10^{-6}\right].$$

On pourra se contenter le plus souvent, dans les limites de l'application aux machines à vapeur, et quelle que soit la température initiale, mais plus spécialement entre 180° et 60° ou même 40°, de la formule plus simple

$$x = (0,9981)^\theta.$$

La quantité d'eau condensée varie de 0,002 à 0,0016 par degré.

D'autre part, on peut sans grande erreur appliquer entre ces mêmes limites la formule de Rankine avec $n = 1,14$. L'exposant de Zeuner ne conviendrait qu'aux machines fonctionnant à basse pression, avec condenseur très bien refroidi.

b. Cas de l'éther. — Il est intéressant de rechercher jusqu'à quel point la formule de Rankine représente convenablement la *compression adiabatique* de la vapeur saturante d'éther.

Le raisonnement et le calcul sont exactement calqués sur les précédents. Mais, partant du point D du cycle, il convient de le parcourir dans le sens inverse. La vapeur qui est en ce point saturante possède, après la compression adiabatique DC, le titre x qu'on tire de la formule

$$(31 \textit{ bis}) \qquad \int_{T_0}^{T_1} \varkappa \frac{dT}{T} + \frac{L_1 x}{T_1} = \frac{L_0}{T_0}.$$

Raisonnant ensuite comme plus haut, on trouve que la

formule (32) est remplacée par

$$(32\ bis) \qquad x\frac{p_0 v_0}{T_0 \varphi_0} = \frac{p_1 v_1}{T_1 \varphi_1},$$

de sorte que la formule finale est

$$(33\ bis) \qquad \frac{n-1}{n} = \frac{\log T_1 - \log T_0 + \log\varphi_1 - \log\varphi_0 + \log x}{\log p_1 - \log p_0}.$$

On trouve ainsi

Intervalles.	x.	n.
de 20° à 30°	0,9890	1,034
30 à 40	0,9886	1,026
40 à 50	0,9880	1,016
50 à 60	0,9873	1,004

On voit que, d'une part, la condensation par degré n'est, en moyenne, que les deux tiers de celle présentée par le vapeur d'eau (0,0012 au lieu de 0,0018), et, d'autre part, que le rapport $\frac{\gamma - 1}{n - 1}$ est du même ordre dans les deux cas (3,2 au lieu de 2,7) au point d'ébullition normal.

Mais la variation de n par intervalle de 10° est ici de 0,01, c'est-à-dire beaucoup plus grande que dans le cas de la vapeur d'eau. La formule de Rankine ne constitue donc ici qu'une *approximation assez grossière*.

Bien que les troisièmes décimales soient incertaines, il n'est pas douteux que $n - 1$ s'annule au voisinage de 58°, et qu'au delà de 60° on ait $n < 1$.

Il se dégage donc de là ce fait assez curieux que, *lorsque l'on comprime adiabatiquement de la vapeur saturante d'éther entre* 55° *et* 60° *environ* (pression voisine de 2^{atm}), on a

$$\Delta(pv) = 0,$$

c'est-à-dire que *la pression varie comme si l'on comprimait isothermiquement un gaz parfait.*

TROISIÈME PARTIE.

Cycle de Rankine.

RENDEMENT. — EFFET DE LA SURCHAUFFE.
MACHINE A VAPEUR D'ÉTHER.

Il est intéressant, tant au point de vue industriel qu'au point de vue théorique, d'étudier les variations du rendement du cycle de la machine à vapeur.

Sans doute ce rendement théorique peut être fort éloigné du rendement effectif, d'autant plus que ce dernier fait intervenir le rendement organique. Il n'en est pas moins vrai que toute modification du cycle qui produit une augmentation du rendement théorique améliore le rendement effectif.

Le cycle de Rankine diffère assez peu du cycle de Carnot pour qu'on soit tenté de confondre les deux rendements, au moins à titre de première approximation. Il n'est peut-être pas sans intérêt de montrer par quelques exemples l'importance de l'erreur commise.

A titre de curiosité scientifique, on poursuivra la comparaison dans le cas d'une machine à vapeur d'éther, où la détente adiabatique surchauffe la vapeur.

Enfin, et surtout, nous examinerons l'effet de la surchauffe.

a. Machine à vapeur d'eau saturante. — Soit d'abord une machine fonctionnant sans condenseur entre 200° et 100°. On trouve, en faisant les calculs classiques et en supposant la chaudière alimentée par de l'eau à 100°, que le rendement est 0,195 [1], tandis que celui du cycle

[1] Le rendement diminuerait notablement si la chaudière était alimentée d'eau froide. Il n'est encore que 0,18 si le tender est réchauffé à 60°.



de Carnot entre les mêmes limites de température serait de 0,211. L'écart n'est que de 8 pour 100 ([1]).

Mais pour une machine à condenseur fonctionnant entre 160° et 40°, le rendement n'est que 0,240 au lieu de 0,277. L'écart est déjà de 13 pour 100. Il devient encore plus important si l'on surchauffe la vapeur.

b. Surchauffe. — Considérons, d'une part, une machine fonctionnant avec condenseur à 60°, et utilisant de la vapeur saturante à 200°, et, d'autre part, une machine produisant la vapeur saturante à 100° et la surchauffant à 200°.

Dans le premier cas, on trouve que le rendement est 0,266, et le titre x de la vapeur à fin de détente 0,797.

Dans le deuxième, en désignant par T_1 la température à laquelle est produite la vapeur, par T_2 celle à laquelle elle est introduite dans le cylindre, et par C la chaleur spécifique de la vapeur dans ces conditions, on a

$$(35) \qquad \int_{T_0}^{T_1} \varkappa \frac{dT}{T} + \frac{L_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T} = \frac{L_0 x}{T_0}.$$

D'ailleurs les quantités de chaleur fournie et rendue sont

$$Q_1 = \int_{T_0}^{T_1} \varkappa \, dT + L_1 + \int_{T_1}^{T_2} C \, dT \qquad \text{et} \qquad Q_2 = L_0 x.$$

On peut attribuer à $\varkappa$ et C les valeurs moyennes $\varkappa = 1,01$ et $C = 0,46$; ce qui conduit à

$$x = 0,996 \qquad \text{et} \qquad R = 0,103.$$

Le rendement est donc inférieur à la moitié du précédent. Celui du cycle de Carnot correspondant serait de 0,296. Le déficit du cycle de Rankine est donc d'environ

---

([1]) Les troisièmes décimales ne sont pas garanties.

10 pour 100 et celui du cycle avec surchauffe de 65 pour 100.

L'*énorme infériorité* de ce dernier tient à l'absence à peu près complète de condensation dans le cylindre : les 0,2 de vapeur qui ne s'y liquéfient pas apportent au condenseur 112^{cal} supplémentaires qui échappent à la transformation en travail.

Je sais bien qu'aucune machine industrielle ne travaille dans ces conditions particulièrement mauvaises. Mais j'ai choisi à dessein ces conditions pour faire ressortir, en l'exagérant, l'inconvénient de la surchauffe et mettre en garde contre l'application, même à titre de première approximation, de la formule de Carnot au calcul du rendement.

Dans la pratique industrielle, la vapeur sera, par exemple, produite saturante à 160° et surchauffée à 300°, le condenseur étant à 40°. Prenant $x = 1$ et $C = 0,50$, on trouve qu'alors $x = 0,875$ et $R = 0,265$, au lieu de 0,24 calculé plus haut, pour le cas où l'on emploie la vapeur saturante à 160°, c'est-à-dire sans surchauffe.

Le rendement s'est accru d'environ 10 pour 100, ce qui n'est certes pas sans intérêt; mais on aurait pu s'attendre à mieux, car le rendement du cycle de Carnot correspondant passerait en même temps de 0,277 à 0,454, c'est-à-dire augmenterait de 64 pour 100.

Question d'actualité. — Plusieurs Compagnies de chemins de fer ont trouvé avantageux, pour des raisons multiples qu'il n'y a pas lieu d'examiner ici, d'abaisser la pression dans les chaudières à 12^{kg} environ (donc $t = 186°$) et de surchauffer la vapeur vers 300°. Il est intéressant d'examiner si le rendement du cycle est amélioré par suite de cette double modification.

Nous supposons, bien entendu, la détente totale, bien que, dans la pratique, cette condition soit rarement

observée, et nous admettrons que l'eau est introduite dans la chaudière à 60°, de sorte qu'il faut lui fournir 40^{cal} pour l'amener à 100°, température inférieure de notre cycle.

D'autre part, il convient de tenir compte de ce que la surchauffe est à peu près gratuite; car le surchauffeur, placé dans les carneaux, utilise de la chaleur qui, autrement, se perdrait dans l'atmosphère.

Le calcul exécuté comme tout à l'heure donne $x = 0{,}95$. Il est fourni le long du cycle 622^{cal} dont 509^{cal} sont rendues au condenseur, de sorte que le rendement est à peine supérieur à 0,18. Il tombe à 0,17 si l'on tient compte des 40^{cal} à fournir à l'eau, comme il a été dit plus haut, et se relève à 0,19 si la surchauffe est gratuite.

Comparons ces nombres à celui que nous avons obtenu au début : 0,18 pour une machine utilisant la vapeur saturante à 200°. Nous voyons que le rendement ne s'est légèrement amélioré que grâce à la gratuité de la surchauffe ; il serait amoindri s'il fallait payer celle-ci. En somme, l'excédent de chaleur dû à cette surchauffe est partiellement compensé par le fait qu'un dixième environ de la vapeur échappe à la condensation dans le cylindre et apporte au condenseur sa chaleur de liquéfaction. En effet, le titre de la vapeur à la fin de la détente est 0,95 au lieu de 0,85.

Première remarque. — Si l'on tient compte de ce que la vapeur saturante entraîne, en moyenne, 5 pour 100 d'eau en gouttelettes, on voit qu'on réduit dans le rapport de 4 à 1 la quantité d'eau liquide dans les cylindres (0,05 au lieu de 0,20). C'est là le principal bienfait de la modification que nous venons d'étudier.

Deuxième remarque. — Les mêmes Compagnies ont fait construire des locomotives non compoundées, c'est-

à-dire à simple expansion. Il est clair que, même à égalité de détente finale, le rendement théorique se trouve amoindri, et il est peu probable que le rendement organique se trouve suffisamment relevé par la simplification du mécanisme pour compenser cette perte. Il n'en résulte pas évidemment que cette autre modification soit fâcheuse au point de vue financier, car de nombreux avantages résultent de la simplification des organes.

MACHINE A VAPEUR D'ÉTHER. — Personne ne s'avisera de remplacer, dans la machine à vapeur, l'eau par l'éther. Il n'est cependant pas sans intérêt de se poser la question suivante :

On sait que le rendement d'un cycle de Carnot ne dépend que des limites de températures et non du corps qui évolue. En est-il de même, où à peu près, du corps qui évolue suivant un cycle de Rankine ?

Nous allons donc considérer une machine alimentée successivement par de l'eau et par de l'éther, dont la chaudière est à 120° et le condenseur à 20°.

Pour la vapeur d'eau, les chaleurs latentes sont, d'après Regnault, 523,1 et 592,6. On peut admettre ici $x = 1$. On obtient $R = 0,236$ et, d'ailleurs, $x = 0,80$.

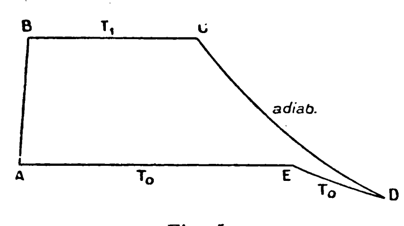


Fig. 5.

Le rendement est relativement élevé, malgré le faible intervalle des températures $\left(\frac{T_1}{T_0} = 1,41\right)$, grâce à la condensation de 20 pour 100 dans le cylindre.

Avec l'éther, le diagramme se trouve modifié de la manière suivante (*fig.* 5). La détente adiabatique amène le fluide de T_1 à T_0 à l'état de vapeur surchauffée (D). L'isotherme inférieur se compose de deux parties : suivant DE, la vapeur est ramenée à l'état saturant; puis suivant EA, elle est liquéfiée à pression constante. La quantité de chaleur restituée à la source froide se compose donc de deux parties : L_0 correspondant à EA, et q_0 dégagée par la compression isothermique.

L'application du principe de l'entropie fournit

$$(35) \qquad \int_{T_0}^{T_1} x\frac{dT}{T} + \frac{L_1}{T_1} - \frac{Q_0}{T_0} = 0.$$

La chaleur spécifique de l'éther liquide varie beaucoup avec la température. On peut la représenter très convenablement, entre nos limites de température, par

$$x = 0,00195\,T,$$

de sorte que

$$\int_{20}^{120} x\frac{dT}{T} = 0,195 \qquad \text{et} \qquad \int_{20}^{120} x\,dT = 66,9.$$

D'autre part, à 120°, L = 73,27, et à 20°, L = 91,13. Avec ces données on tire de l'équation (35)

$$Q_0 = 111,6 \qquad \text{et} \qquad R = 0,21.$$

Le rendement est donc inférieur au précédent de plus de 10 pour 100. Il est inférieur de 17 pour 100 à celui du cycle de Carnot.

Remarque. — En raison des résultats obtenus plus haut, concernant la vapeur d'eau surchauffée, l'absence de condensation dans le cylindre pouvait faire supposer que le rendement de la machine à vapeur d'éther serait encore plus faible. Mais il faut considérer que la chaleur de vapo-

risation de l'éther est inférieure à 100 fois sa chaleur spécifique à l'état liquide, tandis que pour l'eau le rapport des deux mêmes données est environ cinq fois plus grand. De là vient que la condensation dans le cylindre a moins d'importance.

RECHERCHES SUR LES MÉTAUX ALCALINS;

Par M. L. HACKSPILL.

INTRODUCTION.

Les principales propriétés du calcium métallique étaient déjà bien connues, grâce aux travaux de Moissan, lorsque M. Rathenau de Bitterfeld parvint à en préparer de grandes quantités par électrolyse.

Cette découverte, qui eut pour résultat de faire brusquement tomber le prix de ce métal à moins du millième de ce qu'il était auparavant, détermina une série de recherches destinées à compléter son étude et à lui trouver des applications. C'est dans ce but que mon maître regretté, Henri Moissan, me suggéra l'idée de préparer des alliages par la réduction des chlorures métalliques par le calcium. Dans ce travail, qui a fait l'objet d'une Thèse de Doctorat d'Université, présentée à la Faculté des Sciences en 1907, je m'attachai surtout à l'étude chimique des alliages obtenus, l'étude thermique ou métallographique présentant de telles difficultés qu'elles ont arrêté jusqu'ici les chimistes les mieux qualifiés pour ce genre de recherches. La réduction des chlorures alcalins m'a, en outre, conduit à proposer une nouvelle préparation du

rubidium et du cæsium. Depuis ma première communication sur ce sujet j'ai considérablement modifié la technique de ma méthode qui, malgré son état d'imperfection, avait déjà rendu service à plusieurs chimistes et physiciens. Je l'ai également appliquée au potassium, qu'on ne prépare plus guère dans l'industrie.

En possession d'une certaine quantité des différents métaux alcalins purs, exempts de gaz et d'huile, il m'a paru intéressant de déterminer avec précision quelques-unes de leurs constantes physiques, imparfaitement ou même pas du tout connues.

CHAPITRE I.

Préparation des métaux alcalins.

HISTORIQUE.

Préparation du potassium et du sodium.

Bien que les carbonates de potassium et de sodium fussent connus des alchimistes qui les confondaient sous le nom arabe d'*alkali*, on sait que les métaux correspondants ne furent isolés qu'en 1807, par Davy. La potasse formée avec un énorme dégagement de chaleur est, en effet, très stable, elle ne saurait être réduite par l'hydrogène pas plus que par l'oxyde de carbone.

Les oxydes anhydres sont, il est vrai, beaucoup moins exothermiques, et Beketoff (1) a montré qu'ils sont réduits par l'hydrogène; mais jusqu'à présent, ils n'ont pu être préparés qu'en partant du métal et leur hygroscopie rend en outre leur manipulation fort difficile. C'est ce qui explique pourquoi Lavoisier, qui avait eu l'intuition de la nature réelle de la potasse et de la soude, ne parvint ce-

(1) Beketoff, *Bull. Acad. Saint-Pétersb.*, t. I, 1894, p. 117.

pendant pas à en extraire les métaux. Il fallut pour cela l'intervention d'une puissante énergie étrangère à laquelle on a eu souvent recours depuis dans l'industrie chimique, et Davy (1), créant l'électrométallurgie dans sa mémorable expérience, ne dota pas seulement la Science de deux éléments nouveaux, il eut surtout le mérite de lui ouvrir une voie nouvelle. A une époque où l'on ne savait pas encore produire économiquement et manier le courant électrique, on ne pouvait songer à préparer plus de quelques décigrammes de potassium par l'électrolyse d'un morceau de potasse; aussi eût-on bien vite recours à une préparation purement chimique due à la collaboration de Gay-Lussac et de Thénard (2), qui réduisirent la potasse par le fer au rouge. Cette expérience semble à première vue tout à fait paradoxale, et son application a donné lieu à de nombreuses controverses; son rendement était du reste médiocre et ce n'est que depuis 1856, grâce aux patientes recherches de Sainte-Claire Deville motivées par la fabrication de l'aluminium, que les métaux alcalins sont devenus des produits industriels.

Aujourd'hui, on est revenu à l'électrolyse, et d'énormes quantités de sodium sont produites chaque année par l'électrolyse du chlorure de sodium réalisée pour la première fois par Ackermann (3) [procédés Grabao (4) et Boschers (5)], ou par celle de la soude caustique [procédés Castner (6) et Rathenau (7)]. Quant au potassium, sa grande

(1) Davy, *Ph. Tr. Roy. Soc.*, t. XCVIII, 1808, p. 1 à 399; t. XCIX, 1809, p. 39; t. C, 1810, p. 16.

(2) Gay-Lussac et Thénard, *Recherches physico-chimiques*, t. I, 1811, p. 74 à 386.

(3) Ackermann, *Zeit. anorg. Chem.*, 1891, p. 223.

(4) Grabao, *Patent Bl.*, t. XII, 1891, p. 284.

(5) Boschers, *Alkalimetalle* (*Zeit. f. anorg. chem.*, 1893).

(6) C. Chabrié, *Chimie appliquée*, t. I, p. 298.

(7) Castner, Brevet anglais 13-356, 25 août 1890.

oxydabilité et sa fusibilité rendent ces procédés difficilement applicables à sa préparation, il a du reste complètement disparu du domaine industriel.

Voilà, rappelée à grands traits, l'histoire bien connue du potassium et du sodium; celle des deux autres métaux alcalins est toute différente, ce qui peut surprendre tout d'abord, étant donnée la grande analogie qui caractérise les métaux de la première famille.

Préparation du rubidium et du cæsium.

Lorsque, en 1860, Kirchhoff et Bunsen (¹) découvrirent, par une première application de l'analyse spectrale, le rubidium dans un lépidolithe de Saxe et le cæsium dans les eaux mères des salines de Durckheim, ces deux éminents chimistes d'Heidelberg étudièrent les différents sels de ces deux métaux et constatèrent que leurs propriétés les rapprochaient du groupe des alcalins. L'idée qui devait alors leur venir à l'esprit était de tenter l'isolement de ces nouveaux métaux par la méthode de Brunner, et, ce qui les empêcha de diriger tout d'abord leurs expériences dans ce sens, ce fût la faible quantité de matière première qui se trouvait à leur disposition. C'est pourquoi le rubidium fut isolé par l'électrolyse de son chlorure fondu, dont le point de fusion était abaissé par addition de chlorure de calcium. Cette opération ne va pas sans difficultés. Il est nécessaire de recouvrir la cathode d'une cloche remplie d'hydrogène pour éviter la combustion du métal à la surface du bain, et même, dans ces conditions, il se forme surtout le sous-chlorure bleu si souvent entrevu depuis. Dans tous les cas, la quantité de rubidium ainsi préparée fut insuffisante, pour étudier ses propriétés. Ce n'est qu'en 1863, que le procédé Brunner put être appliqué

(¹) Kirschhoff et Bunsen, *Ann. Phys. Chem.*, t. CX, p. 161; t. CXIII, p. 356.



avec succès (1). L'appareil employé est fort ingénieux. Il se compose d'une cornue formée par un canon de fusil fermé à une extrémité et courbé à angle droit. Le tube condenseur formé par un autre canon de fusil, dans lequel circule de l'eau, est introduit dans la branche ouverte du premier, et la fermeture hermétique assurée par une cuvette de pétrole.

Le carbonate alcalin doit être mélangé d'un peu de carbonate de chaux, ce qui l'empêche de s'agglomérer. En outre, il doit se trouver en présence d'une quantité de charbon juste suffisante pour la réduction. Bunsen (2) employa le mélange suivant :

	pour 100
Bitartrate de rubidium...............	89,55
Tartrate neutre de calcium............	8,46
Suie d'essence de térébenthine........	1,99

75g de tartrate acide ont fourni 5g de métal seulement.

Les difficultés rencontrées pour la préparation du cæsium furent encore plus grandes, 50$^{m^3}$ d'eau de Durckheim n'ayant fourni que 2g ou 3g de chlorure à peu près pur, et 15t d'eau thermale de Murquelle seulement 1g,5 de ce même sel. Ces quantités furent tout juste suffisantes pour préparer l'amalgame, dont on ne sait pas encore aujourd'hui séparer complètement le cæsium.

Ce métal ne fut isolé que 20 ans plus tard par Setterberg.

Setterberg (3), travaillant dans le laboratoire de Marquart à Bonn, commença par donner une méthode pratique de séparation des différents sels alcalins, en perfectionnant la technique de Redtenbacher (4). Il parvint ainsi à extraire, en 15 jours, des produits résiduels ayant

(1) *Ann. Chim. et Phys.*, 3e série, t. LXIV, p. 265.

(2) Bunsen, *Ann. Chim. et Phys.*, 3e série, t. LXIX, p. 234.

(3) Setterberg, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CCXI, 1882, p. 100.

(4) Redtenbacher, *Wiener Acad. Anzeiger*, 1865, p. 619.

servi à la préparation du lithium, 10^kg d'alun de cæsium et 40^kg d'alun de rubidium, ce qui paraît formidable, si l'on songe qu'aujourd'hui la maison Kahlbaum, de Berlin, demande des mois pour livrer 100^g de chlorure de cæsium à un prix voisin de 100^fr.

L'abondance de la matière première permit à Setterberg d'établir les meilleures conditions de préparation des différents sels décrits par Godeffroy (1). Il perfectionna également le procédé employé par Bunsen, pour la préparation du rubidium, et opéra sur une bien plus grande échelle.

L'expérience fut faite sur 1500^g de bitartrate de rubidium, 150^g de carbonate de chaux et la quantité de sucre calculée pour fournir le carbone nécessaire à la réduction.

La cornue était formée par une bouteille à mercure et la condensation s'opérait dans un appareil Mareska et Donny (2), présentant quelques heureuses modifications, en particulier un refroidissement par circulation d'eau. Le rendement dut être déplorable, car l'auteur n'en parle pas, mais il fait allusion à de grandes quantités d'un produit gris, formé par l'action du rubidium sur l'oxyde de carbone. La même expérience faite avec

1000^g de bitartrate de cæsium,
250^g de carbonate de chaux

et une quantité de sucre calculée comme il a été dit, ne donna pas trace de métal. Il fallait donc s'adresser à une autre méthode. Linnmann (3), venait justement de mettre au point un procédé de préparation du potassium basé sur l'électrolyse du cyanure anhydre dans l'appareil de Bunsen légèrement modifié. Setterberg fut tout naturel-

(1) Godeffroy, *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CLXXXI, p. 185.
(2) Mareska et Donny, *Journ. f. praktische Chem.*, t. LVI, p. 283.
(3) Linnmann, *Journ. f. praktische Chem.*, t. LXXIII, p. 415.

lement amené à appliquer cette méthode au cæsium. Mais, là encore, il devait se heurter à bien des difficultés. Ce fut d'abord la préparation du cyanure anhydre qu'il ne put réaliser que par la précipitation de l'hydrate dissous dans l'alcool absolu par l'acide cyanhydrique anhydre. Puis, le point de fusion de ce sel étant trop élevé, il fallut l'additionner d'un autre produit pour obtenir un bain convenable. Enfin, après bien des tâtonnements, l'électrolyse d'un mélange de

4 parties de cyanure de cæsium,
1 partie de cyanure de baryum

fournit, en 20 minutes environ, la quantité de cæsium suffisante pour remplir presque complètement le vase poreux qui entourait la cathode. Cette cellule cylindrique avait 45^{mm} de haut sur 20^{mm} de diamètre: elle fut brisée sous le pétrole tiède et le métal filtré à travers un linge. C'est donc bien à Setterberg que revient l'honneur d'avoir isolé le cæsium, à la suite d'expériences méthodiques et bien conduites.

Les nombres donnés par l'auteur pour les points de fusion et la densité sont un peu différents de ceux déterminés ces temps derniers (P. F. $26^{\circ},5$ au lieu de $28^{\circ},25$), ce qui semble prouver que son métal était légèrement oxydé. On sait, en effet, depuis les intéressants travaux de M. Rengade [1], avec quelle facilité le cæsium dissout son oxyde, et combien cette dissolution abaisse rapidement le point de fusion et colore le métal en jaune, noir ou rouge, suivant le degré d'oxydation. On s'explique difficilement, dans ces conditions, comment Setterberg a pu voir le cæsium *blanc d'argent absolument semblable aux autres métaux alcalins*, alors qu'à l'état de parfaite pureté, il est déjà légèrement jaune. La même erreur d'observa-

---

[1] Rengade, *Ann. Chim. et Phys.*, 8e série, t. II, 1907.

tion, commise par la suite par de nombreux chimistes, pourrait bien être due à une défiance exagérée de leurs propres talents.

L'électrolyse d'un sel fondu ne donne de bons résultats que lorsqu'on possède un bain assez volumineux; or, pour isoler des éléments aussi rares que le cæsium et le rubidium, il est naturel de chercher, non seulement à améliorer le rendement, mais surtout à réduire autant que possible la quantité de matière nécessaire à une opération. On fut ainsi conduit à tenter la réduction des composés oxygénés alcalins par des métaux peu volatils. La première expérience de ce genre date de 1889, elle est due au chimiste russe Beketoff (1), qui réduisit l'hydrate de rubidium par l'aluminium, ce qui, théoriquement, ne peut donner que 50 pour 100 du métal de RbOH, par suite de la formation d'aluminate

$$2\,RbOH + Al = AlO^2Rb + H^2 + Rb.$$

En réalité, le rendement est bien inférieur et ne dépasse pas 30 pour 100. Le résultat obtenu en préparant d'abord l'aluminate par l'alumine et l'hydrate alcalin et en réduisant ensuite ce dernier est moins mauvais (2).

A la même époque, Winckler (3), étudiant la réduction des carbonates alcalins par le magnésium, arrivait à cette conclusion que les composés oxygénés alcalins sont d'autant moins faciles à réduire que leur poids atomique est plus élevé. Exemple : un mélange de $Li^2CO^3 + 3\,Mg$ explose violemment; au rouge sombre la réduction du carbonate de sodium est déjà plus calme, avec le potassium la réaction est sans danger et peut servir *à préparer ce métal*

(1) BEKETOFF, *Chem. Central Bl.*, 1889, t. II, p. 145; 1895, t. I, p. 1001; t. II, p. 75.

(2) BEKETOFF et SCHERBATSCHEFF, *Bull. Acad. Saint-Pétersb.*, 5e série, t. I, 1894.

(3) WINCKLER, *Ber.*, t. XXIII, 1890, p. 44.



avec économie; enfin, le carbonate de rubidium se réduit difficilement et l'on peut, aux dires de l'auteur, chauffer, aussi fort qu'on veut, dans un courant d'hydrogène, le carbonate de cæsium avec un excès de magnésium, sans obtenir trace de métal alcalin. Il assigne même à la réaction la formule suivante :

$$Cs^2CO^3 + 3Mg = Cs^2O + C + 2MgO + Mg.$$

Winkler ne fut pas plus heureux en remplaçant le carbonate par l'hydrate. Or, quelques années plus tard, Erdmann [1] montrait que cette dernière réduction s'opère avec facilité et peut fournir une préparation du cæsium, présentant sur celle de Setterberg de notables avantages.

Erdmann publia deux Mémoires, le premier relatif au rubidium en collaboration avec Köthner, et le second où il est question du cæsium, en collaboration avec Menke [2]. La réduction du carbonate par le magnésium n'y est pas préconisée. Les auteurs considèrent cette réaction comme très dangereuse par suite de la combinaison que forme l'oxyde de carbone avec les métaux alcalins. De terribles explosions peuvent se produire au moment de l'ouverture du tube. Cependant Graefe et Eckart [3] ont pu préparer sans accident 70^g de rubidium de cette manière, peut-être ont-ils été particulièrement favorisés par la chance. Dans tous les cas, le procédé Erdmann fut presque uniquement employé dans les laboratoires jusqu'à ces dernières années. Voici en quoi il consiste :

Procédé Erdmann. — En principe, l'hydrate alcalin est réduit par le magnésium en limaille dans un courant d'hydrogène.

---

(1) ERDMANN et KÖTHNER, *Liebig's Ann.*, t. CCXCV, 1897, p. 55.

(2) ERDMANN et MENKE, *J. Am. chemical Soc.*, t. XXI, 1899, p. 259.

(3) GRAEFE et ECKART, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XXII, 1910, p. 158.

La rubidine ou la cæsine obtenue par l'action de la baryte sur une solution de sulfate alcalin, est concentrée et fondue dans une capsule d'argent, puis coulée sur un plateau de même métal et réduite en tout petits fragments dans un mortier chaud.

La limaille de magnésium doit être débarrassée de la graisse qu'elle contient toujours. Pour cela, le meilleur moyen consiste à la chauffer au rouge dans un courant d'hydrogène.

Le mélange des deux substances doit être fait le plus rapidement possible et versé dans un long tube de fer malléable, courbé à une extrémité suivant un angle de 125° environ.

On chauffe lentement sur une grille légèrement inclinée le tube que traverse un courant d'hydrogène pur et sec et dont l'extrémité coudée plonge dans la paraffine fondue. On élève progressivement la température jusqu'au rouge, afin de détruire l'hydrure.

Le métal alcalin qui distille se rassemble dans la partie la moins chaude du tube et coule dans de la paraffine.

H. Moissan (1) a montré qu'il était préférable d'interrompre le courant d'hydrogène pendant que le métal distille.

Erdmann et Menke donnent des détails très précis sur les dimensions des appareils et la marche des opérations; il est indispensable de les suivre très exactement, si l'on veut obtenir un résultat satisfaisant. C'est ainsi que la moindre trace d'humidité provoque dans le tube des explosions qui, divisant la masse, diminuent considérablement le rendement.

Il est facile de se rendre compte qu'une semblable expérience, faite avec un métal aussi oxydable que le cæsium, ne va pas sans difficultés. Elle nécessite une sur-

(1) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 567.

veillance continuelle et il est rare qu'on la mène à bien dès le premier essai.

Il peut aussi arriver que, le mélange d'hydrate alcalin et de magnésium étant fait à température trop élevée, la réaction commence dans le mortier, ce qui est au moins désagréable et peut même devenir dangereux.

De toute façon, le rendement est mauvais.

Nouveau procédé électrolytique. — Enfin, dernièrement, au Laboratoire d'électrochimie du Polytechnikum de Zurich, M. de Hevesy (¹) indiqua un dispositif permettant l'électrolyse de la rubidine. C'est la première fois qu'on produit électrolytiquement une certaine quantité de rubidium. Setterberg indique bien la possibilité d'une semblable préparation en partant du cyanure, mais ne la jugeant probablement pas préférable à la réduction du bitartrate par le charbon, il ne chercha pas à la réaliser. Du reste, de l'aveu même de M. de Hevesy, le rendement ne dépasse pas 28 à 32 pour 100, et il est nécessaire d'avoir à sa disposition au moins 100^g d'hydrate.

Certains procédés publiés antérieurement donnent un résultat bien meilleur avec moins de matière première. Il est juste cependant de signaler dans le même Mémoire d'intéressants renseignements sur l'altération de la rubidine fondue à l'air et sur sa réduction par le potassium et le sodium (²). On peut en particulier obtenir avec ce dernier métal un alliage contenant jusqu'à 80 pour 100 de rubidium. La distillation de cet alliage dans le vide fournirait probablement une préparation du rubidium de beaucoup préférable à l'électrolyse.

Réduction des chlorures par le calcium. — Il y a grand

(¹) G. von Hevesy, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. LXVII, 1910, p. 242.
(²) M. Jaubert avait, dès 1908, préparé des alliages de sodium et de potassium en réduisant KHO par Na ou inversement.

intérêt, tant au point de vue du rendement qu'à celui de la pureté, à se servir, pour la préparation du potassium, du rubidium et du cæsium, du procédé basé sur la réduction des chlorures par le calcium. Le déplacement du sodium et du potassium de leurs chlorures par le calcium cristallisé a été signalé pour la première fois par H. Moissan ([1]) en une ligne de son remarquable Mémoire sur ce dernier métal. C'est au cours d'une étude générale sur la réduction des chlorures par le calcium électrolytique de Bitterfeld que cette expérience a été reprise, étendue au rubidium et au cæsium et appliquée à leur préparation. Le principe de cette méthode a fait l'objet d'une publication en 1905 ([2]), et plusieurs années de recherches l'ont depuis considérablement améliorée.

Lorsqu'on chauffe, dans un tube en verre d'Iéna vide d'air, une nacelle contenant un mélange de limaille de calcium et de chlorure alcalin fondu et pulvérisé, on voit rapidement se former un anneau métallique de chaque côté de la partie chauffée.

Avec le chlorure de sodium, l'anneau, très voisin de la nacelle, reste assez étroit et augmente lentement d'épaisseur; l'anneau de potassium se forme déjà plus loin; le rubidium et le cæsium se résorbent rapidement en grosses gouttes qui coulent dans la partie inférieure du tube.

Reste à décrire un dispositif pratique permettant de recueillir avec facilité le métal ainsi obtenu. La première idée qui se présente à l'esprit est de prendre un tube d'Iéna fermé à un bout, auquel on soude perpendiculairement un ajutage également fermé et présentant un étranglement pouvant être scellé. Une ou plusieurs nacelles de fer sont introduites au fond du tube qu'on chauffe progressivement jusqu'au ramollissement du verre, le

([1]) H. Moissan, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XVII, 1899, p. 289.
([2]) Hackspill, *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 106.

métal distille et vient couler dans l'ajutage qui, à la fin de l'opération, est séparé à la lampe. La soudure latérale

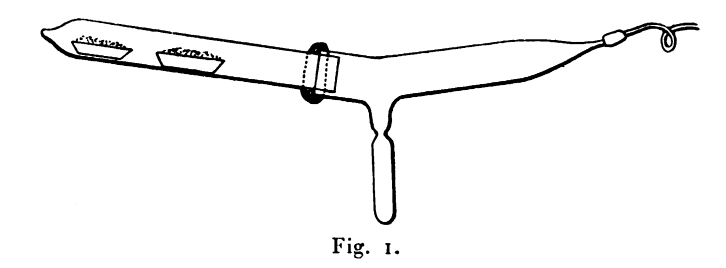


Fig. 1.

sur un tube d'Iéna de 20^{mm} à 25^{mm} de diamètre est une opération des plus délicates, aussi est-il préférable de construire l'appareil en deux parties; le fond chauffé seul, en verre réfractaire, est réuni par un masticage à la partie antérieure en verre blanc, comme le représente la figure 1. Il est alors nécessaire de surveiller constamment la température du mastic qui doit être comprise entre son point de ramollissement et le point de fusion du métal qu'il doit laisser couler, tout en résistant à la pression atmosphérique.

Le dispositif suivant est de beaucoup préférable.

Appareil. — Un tube de verre blanc ordinaire ou, si l'on préfère, de Thuringe, de 30^{cm} à 35^{cm} de long et de $2^{cm},5$ à 3^{cm} de diamètre est fermé à une extrémité. On soude en son milieu, un peu obliquement, un ajutage plus étroit de 15^{cm} à 20^{cm} de longueur totale, présentant un étranglement à 10^{cm} environ de l'extrémité opposée à la soudure; cette extrémité doit être fermée.

On introduit dans cet appareil le mélange intime de chlorure et de calcium contenu dans un tube de fer de 12^{cm} à 15^{cm} de longueur, bouché d'un côté par une rondelle de fer qu'il n'est pas nécessaire de braser. Il ne faut pas qu'il existe plus de 2^{mm} de jeu entre le tube de fer et le tube de verre. On met en communication avec un appareil capable de faire un vide d'au moins $0^{mm},01$, en

soudant ou mastiquant des tubes de verre ou de plomb, et l'on chauffe doucement au moyen d'un four électrique à résistance.

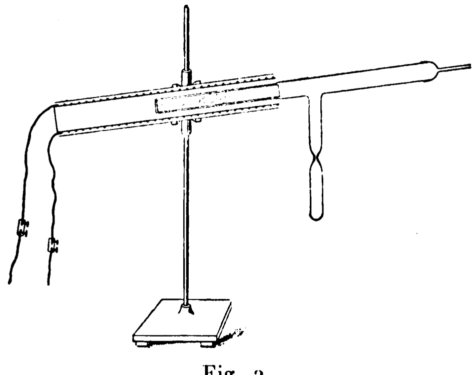


Fig. 2.

Chauffage. — Un modèle de construction simple et qui donne de bons résultats est le suivant :

Sur un tube de fer sans soudure [1], on applique une feuille de papier d'amiante plus ou moins épaisse suivant le diamètre. Cette feuille peut être fixée au moyen d'une très petite quantité de gomme-laque qui disparaît au chauffage.

On serre l'extrémité du tube dans un tour et l'on y enroule en hélice du fil de nickel pur. Le tout est ensuite recouvert de plusieurs couches de papier d'amiante. Il est commode de faire deux enroulements parallèles séparés, ce qui permet de donner au four trois résistances qui sont dans le rapport 1, 2, 4.

Cela a également l'avantage d'éviter les effets magnétiques dans le cas de la résistance la plus grande, puisque le courant parcourt alors les deux hélices en sens inverse.

---

[1] On trouve aujourd'hui à des prix très abordables des tubes de fer sans soudure de tous diamètres et de toutes épaisseurs qui peuvent rendre de grands services dans les laboratoires.

On peut varier à l'infini les dimensions d'un tel four : j'ai été jusqu'à 1^{m} de long et 8$^{cm.}$ de diamètre, avec du fil de 1^{mm},5.

Pour le chauffage de l'appareil décrit plus haut, un tube de 30^{mm} à 35^{mm} de diamètre, 1^{mm} d'épaisseur et 40^{cm} de long est très convenable; le fil pourra avoir 0^{mm},7 de diamètre pour un courant de 110 volts. On règle la température comme d'habitude au moyen d'un rhéostat, d'une bobine de self ou d'un transformateur.

Matières premières. — Le calcium se vend aujourd'hui en tout petits copeaux, état tout à fait favorable aux réactions chimiques.

Sa teneur en métal pur varie avec les échantillons. Voici quelques-unes des analyses publiées ces dernières années :

	Moissan et Chavanne [1].	Setlik [2].	Hackspill.
Calcium	99,3 à 99,6	97,75	98,60 à 98,87
Magnésium	»	0,89	»
Silicium	»	0,84	0,83 à 0,64
Fer	»	0,14	0,42 à 0,22
Aluminium	»	0,37	
Zinc	»	»	traces

Le métal analysé par Moissan et Chavanne avait été préparé à Bitterfeld par M. Rathenau, qui venait de mettre au point son procédé électrolytique. C'est ce qui explique sa pureté.

Muthmann, Weiss et Metzger [3], en fondant le calcium dans une bombe de fer, obtiennent une teneur de 99,44 pour 100.

---

[1] H. MOISSAN et CHAVANNE, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 122.

[2] SETLIK, *Chemiker Zeitung*, 1905, p. 238.

[3] *Annalen der Chemie*, t. CCCLV, 1907, p. 137.

Les chlorures alcalins se trouvent couramment dans le commerce, sauf celui de cæsium qu'on ne prépare que de loin en loin. On peut les fondre dans un creuset de platine chauffé par un Bunsen (K Cl fond à 734°, Rb Cl à 710°, Cs Cl à 631°) et les couler dans un mortier de porcelaine chaud et sec, à condition d'opérer sur 20^g ou 30^g au maximum et de donner au mortier un mouvement de rotation destiné à produire la solidification en couche mince qu'il est ensuite facile de pulvériser.

Cette opération doit être menée assez rapidement, surtout pour Cs Cl qui est déliquescent, et c'est précisément pour ce sel qu'elle est le plus pénible parce qu'il s'écrase et colle au pilon sans se briser.

Il est nécessaire pour obtenir un bon rendement de mettre un grand excès de calcium, au moins quatre fois le poids calculé théoriquement. On prendra, par exemple, pour les dimensions d'appareil données plus haut :

12^g	de calcium	pour	24^g	de	Cs Cl
16^g	»	»	24^g	»	Rb Cl
20^g	»	»	20^g	»	K Cl

Le mélange des deux corps se fait sur une feuille de clinquant; on risquerait, par agitation du tube de fer, de séparer en grande partie le chlorure qui vient se rassembler au fond dans ces conditions.

Marche de l'expérience. — L'appareil, entouré d'une mince feuille de papier d'amiante, est enfoncé dans le four électrique jusqu'à 1^{cm} ou 2^{cm} de la soudure, de manière que l'ajutage soit sensiblement vertical. On chauffe progressivement de façon à atteindre 320° au bout de 30 à 45 minutes.

A cette température, on constate que la pression remonte brusquement et peut atteindre 25^{mm} ou 30^{mm} de mercure.

Ce fait qui saute aux yeux, si l'on se sert d'une pompe

à chute, peut passer presque inaperçu avec une pompe à très grand débit comme celle de Gaede. Il est certainement dû à la réaction de l'eau ou de l'hydrate de calcium sur ce métal, car un dégagement de gaz occlus se produirait à peu près régulièrement et n'apparaîtrait pas brusquement à une température déterminée. Du reste, le gaz ainsi produit est de l'hydrogène presque pur. Le vide étant de nouveau obtenu, on continue à élever la température. Vers 500°, un nuage bleu pour le rubidium et le cæsium, violacé pour le potassium, se produit sur le tube de verre à peu près à hauteur de l'ajutage. Peu après se forment des gouttelettes qui se réunissent, et le métal vient couler dans l'ampoule jusqu'à l'étranglement, lorsqu'il n'est pas solidifié avant.

Dans la préparation du potassium, la réaction peut être assez vive pour qu'il y ait projection de chlorure qui vient salir tout le tube. On peut remédier à cet inconvénient par l'introduction d'un fort tampon de tournure de fer au-dessus des corps réagissants.

L'expérience montre qu'il y a intérêt, au point de vue du rendement, à n'élever la température que très lentement. On ne doit atteindre 700° qu'au bout de 3 ou 4 heures.

Avant 600°, le tube de verre est assez mou pour s'appliquer exactement sur le tube de fer intérieur. Cela ne présente aucun inconvénient, et, sur une quarantaine de préparations menées dans ces conditions, aucune n'a été manquée de ce fait. Il va sans dire, qu'au refroidissement, le tube de verre se brise en tous sens, aussi faut-il continuer à faire passer le courant électrique jusqu'au dernier moment.

On arrive facilement avec la flamme d'un Bunsen à rassembler le métal et à faire couler de l'autre côté de l'étranglement qu'on peut ensuite sceller.

Tout ceci semble fort long, mais il est bon de remar-

quer qu'une fois l'appareil monté, le rôle de l'opérateur se borne à une surveillance qui n'a même pas besoin d'être continue et lui permet de se livrer simultanément à d'autres travaux.

Rendement. — Le rendement se rapproche beaucoup de celui calculé au moyen de la formule. Une petite quantité de métal reste toujours dans le tube en avant de la soudure ; il est difficile de tout faire passer dans l'ampoule inférieure.

Redistillation. — Il est nécessaire de redistiller le métal ainsi obtenu, car il contient toujours un peu de calcium.

On peut opérer dans un appareil analogue au précédent, mais le tube de fer devient alors inutile, puisqu'on ne chauffe que vers 300° au maximum.

M. Rengade arrive de cette manière à séparer le potassium du commerce de la petite quantité de sodium qu'il contient toujours.

Pour la détermination des constantes physiques, et dans tous les cas où l'on tient à avoir un métal rigoureusement exempt de gaz, de graisse et d'oxyde, il est indispensable de l'introduire par distillation ou coulée dans le vide le plus parfait. Ceci est d'ailleurs toujours possible et l'on verra plus loin, à propos de la détermination des coefficients de dilatation, comment on peut faire couler du potassium dans le réservoir d'un dilatomètre par un capillaire long de 20^{cm} et de $0^{mm},5$ de diamètre.

Essais de préparation du lithium. — Le lithium, quoi qu'on en ait dit, semble être plus volatil que le calcium, mais la rapidité avec laquelle il attaque le verre interdit absolument pour sa préparation l'emploi du dispositif décrit plus haut.

J'ai cherché à préparer de petites quantités de ce métal,

en m'inspirant de l'appareil que M. Guntz utilise pour préparer le strontium.

Le mélange de Li Cl + Ca est chauffé au fond d'un tube de fer fermé à un bout et bouché à l'autre par un cylindre d'ébonite.

Un tube métallique en U, parcouru par un rapide courant d'eau froide, traverse l'ébonite et plonge jusqu'à 4^{cm} ou 5^{cm} des corps réagissants. Dans ces conditions, si l'on a mis un excès de métal alcalino-terreux, on recueille sur le tube froid un alliage de lithium et de calcium contenant au minimum 3 ou 4 pour 100 de ce dernier métal. Si, au contraire, c'est le chlorure qui est en excès, on obtient un corps noirâtre contenant du lithium et du chlore. Il y a donc probablement formation d'un sous-chlorure.

Discussion de la réaction.

La chaleur de formation des dérivés halogénés du potassium et du sodium a été déterminée pour la première fois par Berthelot et par Thomsen.

M. de Forcrand a publié récemment les résultats suivants qu'il a obtenus en se servant des chaleurs de dissolution des métaux alcalins déterminées par M. Rengade :

$$\begin{aligned}
Cs_{sol.} + Cl_{gaz} &= CsCl_{sol.} + 106^{Cal},38 \\
Rb_{sol.} + Cl_{gaz} &= RbCl_{sol.} + 105 \\
K_{sol.} + Cl_{gaz} &= KCl_{sol.} + 104,05 \\
Na_{sol.} + Cl_{gaz} &= NaCl_{sol.} + 98,52 \\
Na_{sol.} + I_{sol.} &= NaI_{sol.} + 76,50 \\
\frac{Ca}{2}\,sol. + Cl_{gaz} &= \frac{Ca}{2}\,Cl_{sol.} + 95,22 \\
\frac{Ca}{2}\,sol. + I_{sol.} &= \frac{Ca}{2}\,I_{sol.} + 70,50
\end{aligned}$$

Les réactions qui, comme nous venons de le voir, fournissent si facilement les métaux alcalins sont cependant légèrement endothermiques, et donnent lieu à une

absorption de chaleur égale à $-11^{Cal},16$ pour le cæsium, $9^{Cal},78$ pour le rubidium, $-8^{Cal},83$ pour le potassium et $-3^{Cal},30$ pour le sodium.

On se souvient, du reste, que H. Moissan a préparé le calcium par la réduction au rouge sombre dans un creuset de fer vissé de l'iodure de calcium par un très grand excès de sodium :

$$CaI^2 + 2Na = 2NaI + Ca + 12^{Cal},$$

tandis que, dans le vide, à peu près à la même température, le calcium réduit avec facilité l'iodure de sodium.

Ces faits peuvent s'expliquer en considérant d'une façon générale l'équation

$$2MX + Ca \rightleftharpoons CaX^2 + 2M,$$

dans laquelle M désigne un métal alcalin et X un halogène. Si l'on met un excès de calcium et qu'on chasse M dès qu'il est mis en liberté, on peut arriver à avoir une réaction en apparence complète dans le sens de la flèche supérieure. Inversement, la présence d'une masse considérable de sodium produit dans l'expérience de Moissan l'élimination du calcium, cette fois par dissolution.

Ces équilibres seraient intéressants, mais bien difficiles à étudier de plus près. En particulier, il semble que l'élévation de la température favorise la mise en liberté de métal alcalin. MM. Muthmann, Weiss et Metzger (1) sont, en effet, parvenus à réaliser la réduction à peu près complète du chlorure de sodium par le calcium dans une bombe de fer hermétiquement close, mais il fallut pour cela élever la température jusqu'à près de 1000°; quant à la réduction de KCl, dans ces conditions, elle n'était encore que partielle à 1600° (2).

(1) *Loc. cit.*

(2) Il y a ici une erreur ou une faute d'impression : on n'a pu atteindre 1600°, puisque l'expérience a été faite dans un appareil en fer.



CHAPITRE II.

Densité et coefficient de dilatation des métaux alcalins à l'état solide et à l'état liquide.

HISTORIQUE.

A l'époque où Davy [1] isola le potassium et le sodium par électrolyse de leurs hydrates, on ne savait pas encore séparer convenablement la potasse de la soude, ce qui explique les points de fusion très bas qu'il attribua aux deux nouveaux métaux (65° et 30° $\frac{2}{3}$). La mesure des densités se ressentit également de cette cause d'erreur. Il trouva 0,600 pour le potassium et 0,9548 pour le sodium. La méthode employée était le flottement dans un liquide d'égale densité, obtenu par tâtonnement en mélangeant des huiles de sassafras et de kerosène.

Les métaux obtenus par Gay-Lussac et Thénard [2] se rapprochent davantage de l'état de pureté, ils fondent à 58° et 90°, aussi les densités trouvées par ces savants sont-elles plus près de la vérité, 0,865 et 0,9348.

Pendant de longues années, ces nombres furent admis sans conteste et personne n'eut la curiosité d'étudier la dilatation calorifique.

En 1873, Baumhauer [3], faisant un essai de classification des éléments, constata que dans chaque famille le poids atomique croît en même temps que la densité; trouvant une exception pour le sodium et le potassium, il détermina à nouveau ces constantes par la méthode du flacon et obtint des nombres variant entre 0,9735 et

---

[1] Davy, *loc. cit.*
[2] Gay-Lussac et Thénard, *loc. cit.*
[3] Baumhauer, *Ber. chem. Gesell.*, t. VI, 1873, p. 655.

0,9743 pour le sodium et entre 0,8750 et 0,8766 pour le potassium.

Expérience de de Lucchi. — Mais c'est de Lucchi [1], qui, le premier, en 1880, s'avisa de mesurer le coefficient de dilatation du sodium. La méthode employée était la suivante : un cylindre de métal de 19^{cm} de long sur 2^{cm} de diamètre était d'abord pesé à l'air, puis dans un bain de pétrole porté à des températures croissantes.

La densité différait peu de celle trouvée par Baumhauer. La variation du coefficient de dilatation cubique avec la température était représentée par la formule

$$K_t = 0,000141778 + 0,00000052\,t + 0,0000000026\,t^2.$$

Mais les causes d'erreur sont nombreuses. On peut signaler, en particulier, l'oxydation du sodium pendant sa pesée à l'air, les remous qui se forment inévitablement dans un liquide chauffé, enfin et surtout la disproportion entre la dilatation du métal et celle d'un égal volume de pétrole. Il est possible aussi que ce liquide, constitué comme on le sait par un mélange de carbures différemment volatils, ait changé de composition d'une façon appréciable au cours d'une expérience.

Travaux de Hagen. — Ces considérations conduisirent Hagen [2] à reprendre ces mesures en 1863 et à les étendre au potassium. Le travail publié à cette époque est remarquable par le soin apporté aux diverses expériences et par la concordance des résultats. Les métaux employés

---

(1) De Lucchi, *Atti del Real Instit. Veneto*, 5e série, t. VI, 1880, p. 445.

(2) *Ann. der Phys. u. Chemie : Wiedmann's Ann.*, t. XL, 1883, p. 436.



provenaient de l'industrie, mais leur pureté fut tout d'abord vérifiée. Le point de fusion déterminé à l'abri de l'air fut trouvé égal à 97°,6 pour le sodium, et 62°,1 pour le potassium. Les nombres donnés précédemment étaient :

97°,6 et 56°...............	Regnault ([1])
96°,6 et 62°,5.............	Bunsen ([2])
90° et 58°...............	Quinke ([3])

Les différences entre les densités déterminées par différents auteurs étaient non moins considérables comme on a pu s'en rendre compte.

Hagen, pensant que le désaccord pouvait provenir en grande partie de la présence de cavités dans le métal employé, commença par le soumettre à une pression de 15^{atm}. Il trouva ainsi :

Densité du potassium...........	0,8642	à 0°.
» du sodium..............	0,9725	

Quant aux coefficients de dilatation, il les obtint par deux procédés : le coefficient linéaire en mesurant la distance de deux points d'un lingot à différentes températures; le cubique à l'état solide et à l'état liquide par la méthode du dilatomètre. Dans le premier procédé, la distance entre les points à viser marqués par de petites épingles était de 35^{cm} à 38^{cm}, les allongements de $1^{mm},3$ à $1^{mm},4$ pour 50°; dix mesures étant faites à chaque température, on en prenait la moyenne. Les nombres trouvés étaient :

Pour le sodium.......	$\varepsilon = 0,000070$	entre 0° et 50°.
Pour le potassium.....	$\varepsilon = 0,000085$	

La principale cause d'erreur résidait dans la difficulté

([1]) *Pogg. Ann.*, t. CVIII, 1856, p. 410.
([2]) *Liebig's Ann*, t. CXXV, 1863, p. 367.
([3]) *Pogg. Ann.*, t. CXXXV, 1868, p. 642.

d'obtenir une température uniforme sur toute la longueur du barreau. La méthode du dilatomètre paraît bien préférable en soi, bien que l'appareil employé par Hagen soit de trop grande dimension. Le réservoir contenait 50^cm³ environ. La tige graduée avait 40^cm de longueur. Le remplissage se faisait par coulée, au moyen d'un tube soudé au fond du réservoir et séparé ensuite à la lampe. Cette opération effectuée dans le vide avait pour résultat de séparer le métal de l'oxyde qui l'enrobait, mais non pas de celui qui pouvait y être dissous. L'extrémité de la tige était ensuite coupée sous le pétrole sec et l'on étudiait la dilatation du système, métal, pétrole, verre, puis celle de l'enveloppe par rapport au mercure.

La dilatation à l'état liquide se mesurait par l'observation directe du ménisque métallique; le thermomètre employé dans ce cas était de dimensions réduites et ne contenait guère que 30^cm³.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Entre 0° et 95°, la dilatation du sodium est sensiblement proportionnelle à la température; elle devient brusquement plus grande au voisinage du point de fusion pour redevenir proportionnelle au delà.

Le volume à t^0 est donné par la formule

$$v_t = v_0(1 + Bt + Ct^2),$$

dans laquelle

$$B = 0,0002051 \quad \text{à} \quad 0,0002028$$

et

$$C = 0,000000227 \quad \text{à} \quad 0,000000257.$$

Le volume de 1^g à 0° est compris entre 1^cm³,02831 et 1^cm³,02825. Le coefficient de dilatation cubique entre 0° et 95° est égal à 0,0002163; on en déduit 0,0000721 pour le coefficient linéaire, nombre supérieur de 3 pour 100 environ à celui déterminé directement. A l'état liquide,

le volume de 1g est de 1,07682 à 97°,6 et le volume à $t^o + 97^o,6$ est donné par l'équation

$$v_t = 1,07682[1 + 0,0002781(t - 97,6)].$$

Pour le potassium solide, le volume de 1g à 0° est 1,156. Le volume v_0 à 0° devient à t^o

$$v_t = v_0(1 + Bt + Ct^2)$$

avec :

B compris entre 0,0002407 et 0,0002380;
C entre 0,0000001798 et 0,0000002387.

Le coefficient de dilatation moyen est de 0,0002498.

Enfin, le volume de 1g à l'état liquide à $t^o > 62^o,1$ est donné par la relation

$$v_t = 1,2051[1 + 0,0002991(t - 62,1)].$$

Densité du rubidium et du cæsium. — Hagen considérant les autres métaux alcalins comme démunis d'intérêt, ou n'en ayant pas à sa disposition, n'étendit pas ses recherches au cæsium et au rubidium. La densité de ce dernier métal avait été trouvée égale à 1,52 par Bunsen, qui fait toutes sortes de réserves sur l'exactitude de ce nombre. Cependant, Erdmann et Köthner [1], par une modification ingénieuse de la méthode hydrostatique, arrivèrent à un résultat fort voisin 1,52203. Leur méthode consistait à peser successivement le métal dans l'huile de vaseline et dans l'éther de pétrole. La couche d'huile, qui restait adhérente après la première pesée, suffisait pour empêcher l'oxydation pendant le temps très court nécessaire à un transvasement. p_1 et p_2 étant le poids apparent du rubidium, dans les liquides de densité D_1 et D_2 la den-

---

(1) Erdmann et Köthner, *loc. cit.*

sité cherchée est donnée par la relation

$$x = \frac{p_1 D_1 - p_2 D_2}{p_1 p_2}.$$

L'auteur ne s'occupe pas de la dilatation, ni à l'état solide, ni à l'état liquide.

Töpler [1] trouva la variation de volume à la fusion égale à $0^{cm^3},014$ par gramme, mais ses expériences portant sur environ $0^g,1$ de métal semblèrent bien incertaines à Eckart [2] qui les reprit en opérant sur 5^g ou 6^g et obtint un nombre plus grand, $0^{cm},01657$ par gramme. Cette mesure était faite dans un dilatomètre dont le réservoir se terminait par une pointe effilée. On commençait par remplir entièrement d'huile de vaseline tout l'appareil, on plongeait sa pointe dans le rubidium fondu et l'on aspirait par la partie supérieure de la tige graduée de façon à remplacer l'huile par le métal. La pointe étant scellée, on étudiait les variations de volume du système avec la température.

Le point de fusion du métal employé était de 37°,80.

Setterberg [3] fut le premier à déterminer la densité du cæsium par la méthode hydrostatique et par celle du picnomètre. Les résultats variaient entre 1,872 et 1,886 à 15°.

Beketoff [4] reprit ces mesures en employant de plus grandes quantités de matière, 3^g à 4^g au lieu de 1^g, et trouva : $D_0 = 2,366$.

E. Menke [5], en 1899, trouva un nombre encore plus

---

(1) Töpler, *Wied. Ann.*, t. LIII, p. 343.

(2) *Wied. Ann.*, 4e série, 1900, p. 790.

(3) *Loc. cit.*

(4) Beketoff et Scherbatscheff, *Bull. Acad. Saint-Péterbs.*, t. I, 1894.

(5) A.-E. Menke, *Journ. Am. chem. Soc.*, A., t. XXXI, 1899, p. 420.

grand : 2,4003, comme moyenne de six expériences dont les résultats variaient de 2,3996 à 2,4004. Mais l'année suivante, Eckart ([1]), opérant comme il a été dit pour le rubidium, donna le nombre 1,886, se rapprochant beaucoup de celui de Setterberg. Le changement de volume à la fusion était 2,627 pour 100 et le coefficient de dilatation à l'état liquide 0,0003948.

Travaux du Laboratoire de M. Richards. — En 1907, MM. Richards et Brink ([2]) ont publié un intéressant travail d'ensemble sur la densité des métaux alcalins à l'état solide. Ces deux chimistes américains opérèrent par flottement, méthode déjà employée, on s'en souvient, par Davy. Seulement, en un siècle, la Science avait fait des progrès et l'huile végétale de sassafras put être avantageusement remplacée par le tétrachlorure de carbone, corps qui, à l'état de pureté, n'attaque pas les métaux alcalins; comme liquide léger, l'huile de vaseline bien rectifiée remplaça le kérosène.

Le potassium et le sodium de la maison Kahlbaum, de Berlin, furent purifiés par plusieurs procédés, le rubidium et le cæsium préparés par réduction de l'hydrate par le magnésium. Les échantillons étaient fortement comprimés à la presse hydraulique.

Un premier ajustage du liquide était fait sur un morceau de métal, et l'on terminait sur un autre échantillon n'ayant pas encore servi et par conséquent parfaitement brillant. La densité était alors prise au moyen d'un picnomètre d'Ostwald.

Les auteurs ne parvinrent pas à trouver un mélange

([1]) Eckart, *loc. cit.*

([2]) W. Richards et N. Brink, *J. Am. chem. Soc.*, t. XXIX, 1907, p. 117.

de liquides dans lequel le cæsium pût flotter sans agir chimiquement, ils se résignèrent à employer la méthode du flacon avec de l'huile de vaseline qui, à chaud, attaquait environ 0^{mg},4 de métal par heure, sans aucun dégagement gazeux; les résultats obtenus variaient de 2 à 3 pour 100, d'une expérience à l'autre.

Voici les nombres obtenus, en faisant la moyenne de nombreuses déterminations à la température de 20° :

	Densité.	Poids atomique.	Volume atomique.
Sodium.........	0,9712	23,008	23,70
Potassium......	0,8621	39,114	45,38
Rubidium.......	1,532	85,48	55,8
Cæsium	1,87	133,8	71,0

Il faut enfin citer le Mémoire de M. Dewar (¹) sur la densité des corps solides à très basse température. Ce savant, en mesurant la poussée éprouvée dans l'oxygène et l'azote liquéfiés, trouve pour le sodium à —190°, D = 1,0066. Le coefficient de dilatation entre 0° et 190° est 0,0001865.

En résumé, jusqu'en 1910, de nombreuses déterminations de la densité et du coefficient de dilatation des métaux alcalins ont été faites.

Si les divergences entre les résultats obtenus doivent être imputées en partie aux méthodes employées (grande différence entre la dilatation du métal solide et celle du pétrole, défaut d'uniformité de la température, etc.), la principale cause d'erreur réside certainement dans la grande altérabilité des métaux alcalins. Ceci explique pourquoi les écarts sont plus grands pour le cæsium, qui est à la fois le plus oxydable et celui qui dissout son oxyde avec la plus grande rapidité.

(¹) Dewar, *Chemical News*, t. LXXXV, 1903, p. 289.

Nouvelles mesures. Appareil. — Le seul moyen d'éviter cette cause d'erreur est de remplir des dilatomètres dans un vide au moins égal au vide de Crooks, avec un métal préparé comme il a été dit précédemment, et redistillé pour le séparer des petites quantités de calcium et d'oxyde qu'il pourrait contenir. On se souvient que Hagen faisait arriver le métal par le fond du réservoir de son appareil; il était donc obligé ensuite de vider ce dernier pour le jauger, et mesurer la dilatation du verre au moyen de mercure. Cette opération semble délicate et il est à craindre que la rupture de la pointe suivie de son scellement ne modifie légèrement le volume du réservoir. Il semble donc préférable de distiller le métal alcalin dans un large tube soudé à l'extrémité supérieure de la tige du dilatomètre, d'où il coule par le capillaire jusque dans le réservoir. Ceci a pu être fait même avec un capillaire de 20^{cm} de long et de $0^{mm},5$ de diamètre, grâce à certaines précautions qui vont être indiquées.

Calibrage et mesure de la dilatation du verre. — Par conséquent, à l'inverse de ce que faisait Hagen, on commence par déterminer le coefficient de dilatation du verre et le rapport du volume des divisions de la tige à celui du réservoir. L'appareil étant soigneusement lavé au mélange chromique à l'eau et à l'alcool, puis séché, est rempli de mercure pur distillé dans le vide. Pour chasser les dernières traces d'humidité et d'air, on chauffe à 200° dans le vide (*fig.* 3). Le mercure, chassé en partie du réservoir et de la tige, y rentre brusquement au refroidissement. On retire ensuite, s'il y a lieu, du mercure de façon que le ménisque atteigne dans la glace fondante l'une des divisions voisines du haut de la tige, on note cette division et l'on pèse. En recommençant ainsi à quatre ou cinq reprises cette opération, chaque fois avec un peu moins de mercure, on a, connaissant la densité 13,6, le volume moyen des divi-

sions des différentes régions de la tige. Par exemple chacune des n premières divisions a le volume V_n, chacune des n' suivantes le volume $V_{n'}$, etc. Lorsqu'on est ainsi parvenu au voisinage du réservoir, on mesure la dilatation apparente entre 0° et 100°, soit par exemple p divisions de volume V_p et p' de volume $V'_{p'}$.

On vide l'appareil, on lave à l'acide azotique chaud, à l'eau, à l'alcool, on sèche et l'on pèse pour avoir le volume du réservoir, soit N_0 divisions à 0°. Le coefficient de dila-

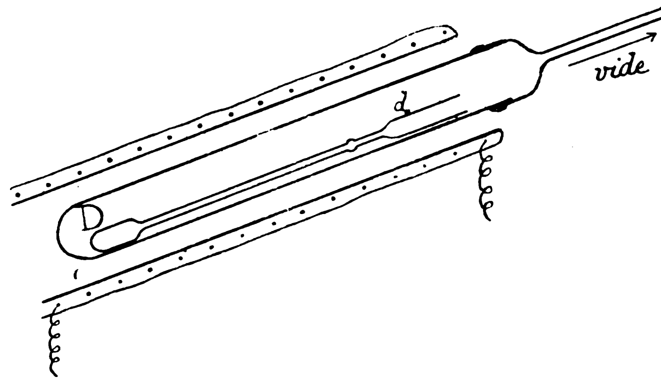


Fig. 3.

tation apparente est donc entre 0° et 100°

$$A = \frac{pV_p + p'V'_{p'}}{100\,N},$$

d'où le coefficient de dilatation cubique du verre

$$x = 0{,}00018153 - A.$$

Remplissage du dilatomètre. — Le dispositif employé pour l'introduction du métal alcalin est le même que celui décrit pour la préparation, seulement l'ajutage vertical est remplacé par le dilatomètre D (*fig.* 4) et le tube de fer intérieur est supprimé. Le tube T étiré en b est relié par

une canalisation entièrement en verre à une pompe de Gaede ; on introduit par le fond resté ouvert l'ampoule *m* contenant le métal, puis on scelle en *a*. Le vide est alors

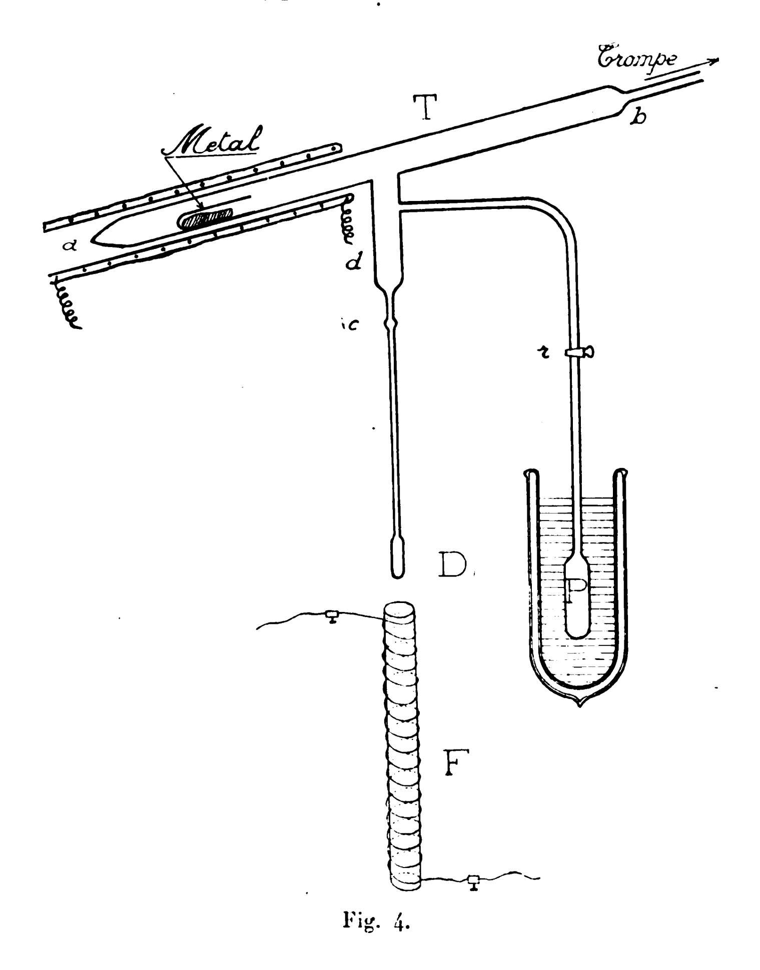


Fig. 4.

fait dans tout l'appareil dont on chauffe les différentes parties avec un fort bec de Bunsen pendant environ 20 minutes ; le dilatomètre est maintenu entre 250° et 300° pendant 2 heures au moins, au moyen d'un tube en fer chauffé

électriquement. On sait en effet combien est lente la diffusion des gaz raréfiés à travers les capillaires (Knudsen).

Pour l'état solide, il est nécessaire de remplir incomplètement le réservoir et de terminer avec un liquide inactif de coefficient connu. Cette opération se fait par une soudure latérale pratiquée dans le dilatomètre au-dessus du capillaire; elle communique par un très bon robinet avec une ampoule contenant du toluène sec, par exemple.

Il va de soi que le vide doit être fait également dans cette partie de l'appareil maintenue à -180°, après quoi le robinet *r* restera fermé pendant toute la durée de la distillation du métal qui vient couler dans le capillaire et se rassemble dans le réservoir, toute cette partie étant maintenue au-dessus de son point de fusion au moyen du tube F, on arrive à se débarrasser des gouttelettes métalliques qui restent parfois adhérentes à la paroi du capillaire en chauffant progressivement ce dernier au moyen d'un Bunsen, en partant de sa partie centrale pour aller vers les extrémités.

Le sodium, très léger et qui doit avoir une tension superficielle élevée, reste souvent à l'entrée de la tige graduée; il est préférable de rassembler tout ce métal en *d* et de le faire descendre d'un seul coup en ouvrant une seconde le robinet *r*. Ce tour de main a également l'avantage d'éviter les gouttes de métal difficiles à chasser par la suite sans attaquer le verre, le sodium étant nettement moins volatil que le potassium, comme on le verra plus loin.

Le remplissage étant terminé, on scelle le capillaire entre *c* et *d*.

La petite boule *c*, soufflée sur le capillaire, a son utilité dans le cas où l'on se propose l'étude du métal liquide. Il est très difficile en effet de remplir exactement le réservoir en laissant libre une partie suffisante de la tige, l'ampoule *c* peut recevoir l'excès de métal et être ensuite séparée à la lampe.

Mesure de la dilatation. — L'étude de la dilatation apparente du système peut être faite avec assez de précision, jusqu'à 150° environ, dans un grand vase de Dewar non argenté rempli de pétrole chauffé préalablement, si l'on a soin d'agiter constamment ce liquide.

Le dilatomètre et un thermomètre de Baudin sont suspendus côte à côte; les réservoirs étant à la même hauteur, les observations doivent (*fig.* 5) être faites à plusieurs

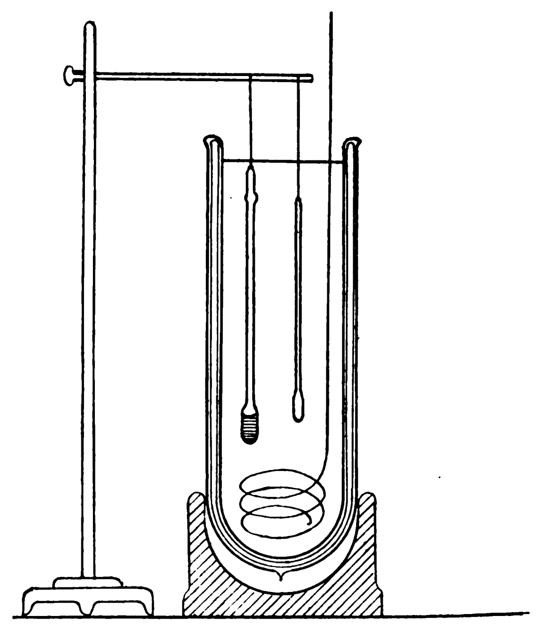


Fig. 5.

reprises pour chaque température et il est bon de constater également, quand cela est possible, que le niveau du naphte ou du toluène revient au même point à 0°, après fusion et solidification du métal.

Pour avoir le poids de ce dernier, on pèse le dilatomètre, puis, l'extrémité de la tige étant coupée, on la mastique

dans un tube un peu plus large et l'on chasse complètement le liquide par distillation dans le vide ; on scelle de nouveau le capillaire au-dessous du masticage et l'on pèse les fragments de tige nettoyés, lavés et séchés avec le réservoir contenant le métal. En enlevant ce dernier soit par lavage à l'alcool, soit par distillation, on a le poids du verre. Le volume du métal à t^0 est donné par la différence entre le volume total à la division n à t^0 et celui occupé par le liquide à cette température. Le même dispositif peut servir pour mesurer la variation de volume au moment de la fusion. Cependant, en ce qui concerne le sodium qui fond relativement haut (96°,5), il est préférable de déterminer par extrapolation la densité à l'état solide à 96°,5, une enveloppe thermométrique remplie de métal liquide jusqu'à la division n' permettant de calculer la densité à l'état liquide à cette même température, simplement en pesant son contenu.

La dimension des dilatomètres peut varier entre d'assez larges limites, mais il n'y a pas intérêt à employer des appareils aussi volumineux que ceux de Hagen, car ce qu'on gagne alors en sensibilité est largement compensé par la difficulté d'uniformiser la température. De bons résultats sont obtenus avec une tige de 20^{cm} de long et $0^{cm},1$ de diamètre intérieur, comprenant 200 divisions dont le rapport au volume du réservoir varie entre $\frac{1}{2500}$ et $\frac{1}{3500}$.

Voici par exemple toutes les données numériques relatives à une opération :

Une tare de 100^g est équilibrée successivement par :

1° Le dilatomètre rempli de mercure jusqu'à la division 192,5 à 0°	$+16^g,342$
2° Le dilatomètre rempli de mercure jusqu'à la division 139,5 à 0°	$+17,089$
3° Le dilatomètre rempli de mercure jusqu'à la division 88,25 à 0°	$+17,803$

4° Le dilatomètre rempli de mercure jusqu'à la division 3 à 0°	+18,976
5° Le dilatomètre vide	+61,931

Le volume moyen d'une division varie donc entre 0,0138 et 0,0140, en prenant pour unité le volume de 1g de mercure, et le rapport entre une division et le réservoir est d'environ $\frac{1}{3060}$. Entre la quatrième et la cinquième pesée, le dilatomètre avait été porté à la température de 100°, le mercure s'était alors élevé de la division 3 à la division 51. Ce qui fait une augmentation apparente de $48 \times 0,0139 = 0,6672$, soit par degré et unité de volume

$$\frac{0,6672}{100 \times 42,955} = 0,0001555.$$

Le coefficient moyen de dilatation du mercure entre 0° et 100° étant, d'après Régnault, 0,00018153, le coefficient moyen du verre entre ces mêmes limites sera

$$\alpha = 0,0001815 - 0,0001555 = 0,0000260.$$

Trois nouvelles pesées, faites de l'appareil rempli de cæsium et de pentane, puis vidé comme il a été dit page 646, ont donné par équilibre avec une tare de 40g :

1° Dilatomètre (1) + cæsium + pentane arrivant à la division 92,5 à 0°	+ 6g,066
2° Dilatomètre + cæsium	+ 7,053
3° Dilatomètre	+10,326

d'où le poids du métal 3g,273 et celui du carbure 0g,987. Le volume de l'appareil à la division 92,5 à 0° est

$$44,287 \times 0,07355 = 3^{cm^3},2575.$$

(1) Le poids du dilatomètre est ici tout différent de ce qu'il était dans la première série de pesées, puisqu'on en a détaché une partie après l'introduction du pentane.

Le volume du pentane est

$$\frac{987}{642} = 1^{cm^3},538 \text{ à } 0^{\circ},$$

d'où le volume du métal à cette même température

$$3,2575 - 1,538 = 1,7195$$

et sa densité :

$$\frac{3,273}{1,7195} = 1,903.$$

A 23° le ménisque du pentane atteignait la division 161,75, ce qui correspond à un volume total de

$$45,160(1 + 0,0000260 \times 23) \times 0,07355 = 3^{cm^3},3238.$$

Le volume du pentane, qui est à 0° de 1^{cm^3},538, est devenu à 23°, d'après la formule de Thorpe et Jones,

$$V_{23} = 1,538(1 + 0,0014646 \times 23 + 0,000003093 19 \times 23^2 + 0,000000016084 \times 23^3) = 1^{cm^3},5923.$$

Le volume du métal à cette même température est donc

$$3,3238 - 1,5923 = 1^{cm^3},7315,$$

et sa dilatation par centimètre cube et par degré

$$\frac{1,7315 - 1,720}{1,720 \times 23} = 0,000291.$$

Dans le cas de la dilatation à l'état liquide le calcul est plus simple. Voici par exemple les données numériques relatives à un dilatomètre rempli de sodium :

Calibrage de l'appareil à l'aide du mercure. — Une tare de 100^g est équilibrée successivement par :

1° Dilatomètre	rempli	jusqu'à la	division	196......	$16^g,110$
2°	»	»	»	145,75...	17,191
3°	»	»	»	112,5....	17,901
4°	»	»	»	56,5....	19,082
5°	»	»	»	5......	20,164
6° Dilatomètre vide				....	67,695

Le volume moyen d'une division varie de 0,0215 en haut de la graduation à 0,0210 en bas. Le rapport d'une division au réservoir est d'environ $\frac{1}{2200}$.

Le sodium atteignait :

1°	A 101°	la division	51
2°	A 159°	»	84,75
3°	A 181°,5	»	97

Les volumes correspondants, en prenant comme précédemment le volume de 1g de mercure comme unité, seraient à 0° :

48,497, 49,209, 49,467,

et, à 101°, 159°,5 et 181°,5, ces volumes deviennent :

$$48,497(1+0,000026\times 101\quad)=48,624,$$
$$49,209(1+0,000026\times 159,5)=49,413,$$
$$49,467(1+0,000026\times 181,5)=49,701.$$

L'augmentation de volume est donc

$$49,413-48,624=0,789 \quad \text{entre } 101° \text{ et } 159°,5$$

et

$$49,701-48,624=1,077 \quad \text{entre } 101° \text{ et } 181°,5;$$

donc, par degré et unité de volume,

$$\frac{0,789}{58,5\times 48,624}=0,000277,$$
$$\frac{1,077}{48,624\times 80,5}=0,000275.$$

Résultats. — Les nombres obtenus pour les quatre métaux sont les suivants :

Cæsium.

Densité à 0°	1,903
Coefficient de dilatation à l'état solide	0,000290 à 0,000292
Coefficient de dilatation à l'état liquide (de 28° à 123°)	0,000343 à 0,000348
Augmentation de volume à la fusion (pour 100)	2,32

Rubidium.

Densité à 0°	1,5248 et 1,5252
Coefficient de dilatation à l'état solide	0,00027
Coefficient de dilatation à l'état liquide (de 40° à 140°)	0,000337 à 0,000339
Augmentation de volume à la fusion (pour 100)	2,28

Potassium.

Densité à 0°	0,859
Coefficient de dilatation à l'état solide (de 0° à 58°)	0,00025
Coefficient de dilatation à l'état liquide (de 70° à 150°)	0,000280 à 0,000285
Augmentation de volume à la fusion (pour 100)	2,42

Sodium.

Densité à 0°	0,9721 et 0,9725
Densité à 96°,5	0,938
Coefficient de dilatation à l'état solide (de 0° à 80°)	0,000216
Coefficient de dilatation à l'état liquide (de 100° à 180°)	0,000273 à 0,000275
Augmentation de volume à la fusion (pour 100)	1,50

D'où les volumes atomiques :

Du cæsium (poids atomique 132,81).. $\frac{132,81}{1,903} = 69,79$

Du rubidium (poids atomique 85,45).. $\frac{85,45}{1,525} = 56,03$

Du potassium (poids atomique 39,10).. $\frac{39,10}{0,859} = 45,52$

Et du sodium (poids atomique 23)..... $\frac{23}{0,9723} = 23,65$

Les différences entre le coefficient de dilatation à diverses températures sont trop faibles et trop voisines des erreurs possibles pour qu'il soit permis d'exprimer la variation de volume par une formule contenant t, t^2 et t^3,

comme on peut le faire pour les liquides très dilatables. On peut admettre que, dans les limites du reste assez restreintes des expériences précitées, le volume des métaux alcalins est une fonction linéaire de la température, aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide.

C'est ce qu'expriment les courbes ci-dessous obtenues en portant en abscisses les températures et en ordonnées les volumes correspondants; le point de départ étant le centimètre cube à 0°.

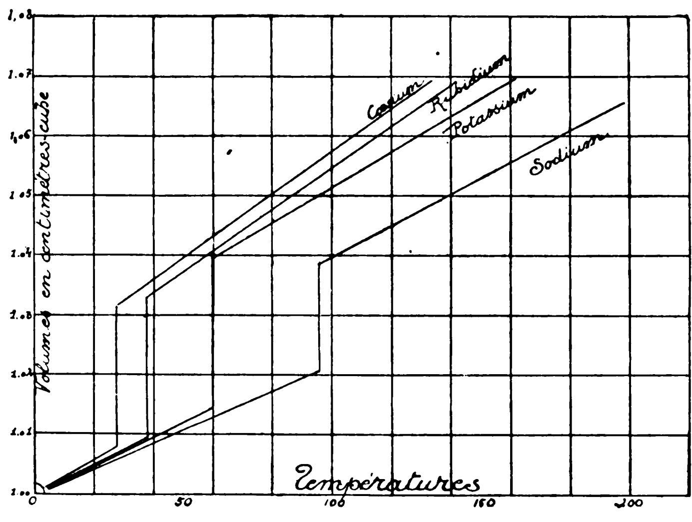


Fig. 6.

Relations entre la densité, le coefficient de dilatation et les autres constantes. — De nombreuses tentatives ont été faites pour relier la densité d'un corps à différentes températures aux autres constantes physiques. On a remarqué depuis longtemps que le volume atomique des métaux alcalins à l'état solide est fort grand. Ils occupent, dans la classification de L. Meyer, les différents maxima relatifs de la courbe tracée, en portant en abscisses les poids et en ordonnées les volumes atomiques, mais aucune

loi simple ne relie entre eux ces différents points. Est vérifiée également la théorie de Carnelley, d'après laquelle plus le point de fusion est bas, plus la dilatation est grande ; mais les formules de Wiebe (1) et de Pictet (2), destinées à donner plus de précision à cette observation générale, ne s'appliquent pas du tout dans le cas présent. Les écarts peuvent atteindre 200 pour 100. Il est vrai que, d'après les auteurs, ces relations n'existent que pour les corps cubiques et que, d'après Long (3) et Rammelsberg (4), les métaux alcalins appartiendraient au système quadratique.

L'équation suivante, due à M. Marcel Oswald (5), paraît beaucoup plus générale, Elle donne le coefficient de dilatation α à T° en fonction de la température critique T_c

$$\alpha = \frac{1}{2T_c - T}$$

et s'applique à un grand nombre de corps simples ou composés, mais n'ayant pas de molécules associées ; elle est ingénieusement déduite de la loi des diamètres rectilignes et d'autres considérations purement expérimentales.

Voici les températures critiques calculées par ce procédé :

Température critique absolue du				cæsium........	1627°
»	»	»	»	rubidium......	1857
»	»	»	»	potassium.....	1965
»	»	»	»	sodium.......	2025

Enfin, en fonction de ces données, la pression critique pourrait être calculée au moyen de la formule que M. Da-

(1) Wiebe, *Berl. Ber.*, t. XIII, 1879, p. 1258.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, 1879, p. 855.
(3) *Journ. Amer. chem. Soc.*, t. XIII, 1861, p. 112.
(4) *Kristallog. Phys. Chem.*, p. 210.
(5) *Comptes rendus*, t. CLIV, 1912, p. 61.

niel Berthelot a proposée pour relier le poids moléculaire d'un liquide à la densité d et aux constantes critiques T_c et P_c

$$M = 11,4 d \frac{T_c}{P_c\left(2 - \frac{T}{T_c}\right)},$$

mais ce serait là une opération bien téméraire, étant donné que nous n'avons le droit d'émettre aucune hypothèse sur la valeur de M dans le métal fondu et que T_c n'est connu que par le calcul.

Action des métaux alcalins sur les carbures benzéniques.

En essayant de mesurer la dilatation du cæsium solide dans le benzène ou le toluène, j'ai remarqué que la surface du métal noircit immédiatement dès la température ordinaire, et que, une fois fondu, il se combine assez rapidement au liquide organique pour former une sorte de boue noirâtre et cela sans aucun dégagement gazeux, puisque, l'extrémité de la tige du dilatomètre étant brisée dans le toluène sec, l'appareil se remplit complètement. A la suite de ces expériences, le pentane a été substitué au toluène pour les mesures du coefficient de dilatation et la réaction produite fortuitement, étudiée de plus près.

Dès 1865, faisant agir le sodium sur le benzène vers 200°, Lauth (¹) signale un dégagement d'hydrogène et un corps brun impossible à séparer de l'excès de sodium; il pensa que ce corps devait être du *phénylure de sodium*. Schutzenberger (²), reprenant cette expérience en 1882, remarqua que, le métal alcalin devenant spongieux, il se formait un carbure solide (probablement du diphényle), et une masse brune contenant 92,2 pour 100 de carbone, 4,3 d'hydrogène et 3,4 d'oxygène. D'autre part, Berthelot a observé

(¹) Lauth, *Bull. Soc. chim.*, t. IV, 1865, p. 3.

(²) Schutzenberg, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXXVII, 1882, p. 50.



que le potassium et le sodium sont sans action sur le benzène convenablement purifié, même à son point d'ébullition. Cependant, si l'on opère en tube scellé, il se forme très lentement vers 150° une masse noirâtre qui semble être un mélange de plusieurs composés.

Nous avons vu qu'avec le cæsium la réaction commence à froid, il y a donc lieu d'espérer qu'elle est moins complexe.

L'expérience doit être réalisée dans le vide le plus parfait. Le métal puis le carbure sont introduits par distillation (*fig.* 7), et le tube qui les contient, séparé ensuite à la lampe. La tension de vapeur du benzène est assez grande à la température ordinaire pour permettre la rapide condensation de quelques centimètres cubes de ce liquide par un simple refroidissement à —80°. Si l'on abandonne le tube scellé ainsi préparé à une température de 15° à 20°, la surface du métal se ternit, puis devient brun foncé; au-dessus du point de fusion (28°,25), l'attaque est plus rapide, surtout si l'on agite, ce qui a pour résultat de diviser le cæsium en une multitude de petits globules qui ne se rassemblent plus. Il faut cependant, malgré cette précaution, 2 ou 3 jours pour transformer intégralement 2^g environ de métal en une boue noire, assez dense, qui tombe au fond du tube.

Aucun gaz n'est mis en liberté dans cette réaction. On peut séparer le composé noir formé du liquide surnageant par une série de décantations et de lavages au pentane sec. On chasse ensuite ce dernier par un courant d'acide carbonique. Le corps ainsi obtenu est amorphe; chauffé dans le vide ou dans le benzène, il se transforme rapidement en donnant un produit résineux. Il brûle spontanément à l'air avec une flamme fuligineuse. L'eau et l'alcool le décomposent à froid en donnant du diphényle. Par oxydation lente, par exemple à l'air sous une mince couche de benzène, il se transforme en un produit jaune extrême-

ment dangereux, car c'est un explosif aussi sensible que l'iodure d'azote. Chauffé dans l'acide carbonique, le composé organométallique noir se décompose avec une série de petites détonations, sans qu'il soit possible de constater la formation de benzoate de cæsium. Plongé dans le chloroforme, il produit une violente explosion; le tétrachlorure de carbone semble être sans action ainsi que l'éther et le pentane.

Après bien des essais infructueux, une analyse grossière a pu être effectuée de la façon suivante : la prépara-

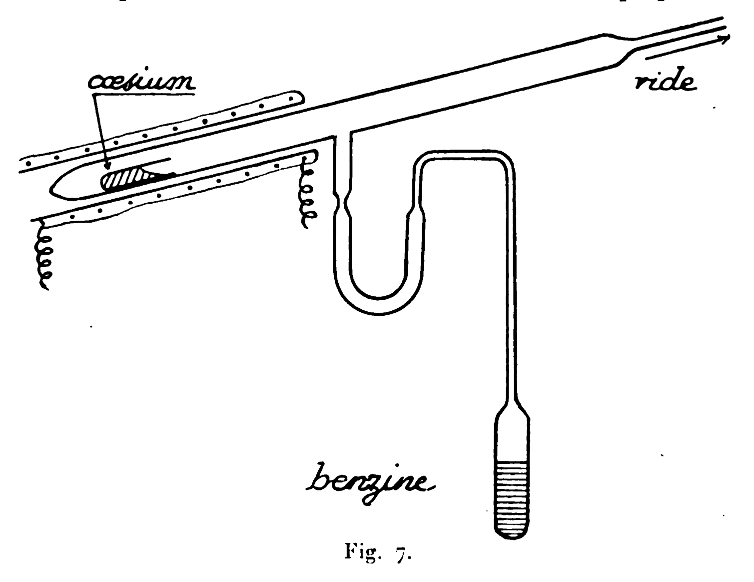


Fig. 7.

tion était faite comme il a été dit plus haut, mais dans un petit tube en U (*fig.* 7) dans lequel le produit obtenu était lavé plusieurs fois au pentane, séché à l'acide carbonique, puis pesé. Après l'avoir soumis à l'action de la vapeur d'eau dans le vide pendant plusieurs jours, le tube était lavé avec beaucoup de précautions, séché et pesé, le cæsium dosé dans les eaux de lavage à l'état de chlorure.

Cette analyse a donné 65,34 pour 100 de cæsium,

nombre se rapprochant de 63,33 qui correspond à la formule C^6H^5Cs [1], laquelle est rendue très admissible par la formation de diphényle et de cæsium au contact de l'eau. On pourrait objecter cependant qu'il n'y a aucun dégagement gazeux pendant l'action du cæsium sur le benzène, bien que la substitution du cæsium à l'hydrogène implique la mise en liberté de 1^{at} d'hydrogène

$$C^6H^6 + Cs = C^6H^5Cs + H.$$

On peut expliquer ce fait en admettant que l'hydrogène naissant se fixe sur le noyau benzénique pour donner des carbures plus hydrogénés tels que

$$C^6H^8, \quad C^6H^{10}, \quad C^6H^{12}.$$

La réaction complète serait donc de la forme

$$3C^6H^6 + 2Cs = 2C^6H^5Cs + C^6H^8.$$

Il n'a pas été possible de séparer, sur quelques centimètres cubes de mélange, le benzène de ses hydrures. On ne peut que constater la différence entre ses constantes physiques et celles du benzène pur. C'est ainsi que, dans une expérience, le point de fusion a été abaissé de 0°,4 et que l'indice de réfraction a passé de 1,50 à 1,52.

Le rubidium se comporte d'une façon tout à fait comparable à celle du cæsium vis-à-vis du benzène, mais la réaction est encore beaucoup plus lente. Il a fallu chauffer une dizaine de jours à 70° pour obtenir 1^{dg} d'un produit analogue au cæsium phényle. On a pu également substituer le toluène au benzène sans modifier les résultats apparents de l'expérience, mais les composés formés n'ont pas été étudiés.

---

(1) Le sodium phényle C^6H^5Na a été préparé par l'action du sodium sur le mercure diphényle $(C^6H^5)^2Hg$ (Acree, *Amer. chem. Journ.*, t. XXIX, 1903, p. 5).

En résumé, les métaux alcalins attaquent le benzène à des températures d'autant moins élevées que leur oxydabilité est plus grande. Avec le cæsium, cette température est suffisamment basse pour que la réaction soit simple, elle donne vraisemblablement du cæsium phényle C^6H^5Cs qui se décompose en présence de l'eau en diphényle et hydrate de cæsium.

CHAPITRE III.

Densité et tension de vapeur saturante.

HISTORIQUE.

Depuis quelques années, de nombreuses recherches ont été faites sur les propriétés physiques des métaux alcalins et, dans bien des cas, il eût été intéressant d'avoir une idée sur la densité ou la tension de vapeur qu'ils émettent. On peut citer par exemple, dans cet ordre d'idées, les travaux de Michelson (¹) sur la variation de la largeur des lignes spectrales avec la tension de vapeur; ceux de Wood (²), sur la dispersion, la fluorescence et les spectres

(¹) MICHELSON, *Phil. Mag.*, 5ᵉ série, t. XXXIV, p. 293.

(²) R.-W. WOOD, *Fluorescence de la vapeur de sodium* (*Phil. Mag.*, t. X, 1905, p. 513); *Fluorescence et pouvoir rot. mag. vap. de sodium* (*Phil. Mag.*, t. XII, 1906, p. 499; 1907, p. 145; *Emission d'électrons par la vapeur de sodium* (*Phil. Mag.*, t. XV, 1908, p. 275); *Spectres de réson. vap. sod.* (*Phil. Mag.*, t. XV, 1908, p. 581); *Emission de lumière polarisée par les gaz fluorescents* (*Phil. Mag.*, t. XVI, 1908, p. 184). — R.-W. WOOD et CARTER, *Spectre de fluorescence et rot. mag. vap. de potassium* (*Phys. Rev.*, t. XXVII, 1908, p. 107). — R.-W. WOOD, *Extension série princ. spectre du sodium* (*Phil. Mag.*, t. XVI, 1908, p. 945); *Absorpt. rot. mag. vap. sodium dans l'ultraviolet* (*Phil. Mag.*, t. XVIII, 1909, p. 530). — WOOD et GOLT, *Fluoresc. sous l'action des rayons cath. de la vap. de sodium* (*Astro.-Phys. Journ.*, t. XXXIII, 1911, p. 72).

de résonance des métaux alcalins; ceux plus récents de M. Dunoyer sur le même sujet [1]; enfin les phénomènes photo-électriques eux-mêmes ne sont peut-être pas indépendants de la pression si faible soit-elle, de même que l'émission de charges négatives dans le vide signalée pour la première fois par J.-J. Thomson et fréquemment étudiée depuis [2]. De multiples raisons devaient donc pousser les physiciens à l'étude des densités et des tensions de vapeur saturante des métaux alcalins, et l'on est surpris de ne trouver dans les Tables de constantes que très peu de renseignements à ce sujet. Il faut cependant signaler, outre les expériences classiques de Dewar et V. Meyer sur la densité de vapeur du potassium et du sodium à haute température, l'important Mémoire que M. F.-B. Jewett a publié en 1902 sur les densités de vapeur saturante du sodium, et celui de A. Gebhardt sur la tension de vapeur du même métal.

Travaux de F.-B. Jewett. — Ils ont porté sur la densité de vapeur saturante du sodium seulement; or, c'est justement le métal le moins volatil de sa famille et celui qui attaque le verre le plus rapidement. La méthode consistait à chauffer pendant un certain temps, à température constante, un ballon de 2^l environ vide d'air auquel était soudé latéralement une ampoule contenant des morceaux de sodium du commerce. L'uniformité et la constance de la température étaient assurées par une double caisse de tôle chauffée électriquement et recouverte d'amiante, l'air y était constamment agité au moyen d'une hélice. Lorsque l'équilibre était établi, on laissait refroidir tout l'appareil, ce qui demandait plusieurs heures, on séparait alors l'ampoule en la coupant et un dosage à l'acide sulfurique titré donnait le poids

(1) L. Dunoyer, *Comptes rendus*, t. 153, 1911, p. 333; t. 154, 1912, p. 815.

(2) Henriot, *Thèse*, 1912.

de métal déposé sur la paroi du ballon. M. Jewett a fait de nombreuses déterminations; voici quelques-uns de ces résultats :

Température.	Densité.
368°	0,00000009
380	0,00000043
385	0,00000103
390	0,00000160
400	0,00000350
412	0,00000590
418	0,00000714
420	0,00000750

La courbe, obtenue en portant en abscisses les densités et en ordonnées les températures, est régulière et presque rectiligne à partir de 390°. Des expériences faites dans le même appareil, en remplaçant le sodium par du mercure, ont fourni des résultats assez concordants avec ceux de Regnault et de Ramsay et Yonny, ce qui prouve que la température était suffisamment homogène. Cependant, une grave cause d'erreur subsiste, c'est l'attaque du verre. L'auteur prétend, sans donner de preuve à l'appui de son affirmation, que cette attaque n'altère en rien les résultats. Ceci n'est pas exact lorsqu'on dose le métal par alcalimétrie, car une partie de la combinaison qu'il forme avec les éléments du verre se dissout ou s'hydrolyse lentement en donnant une réaction alcaline, comme nous le verrons plus tard. Or, dans les expériences précitées, cette cause d'erreur est encore aggravée par le lavage prolongé à l'eau chaude. De plus, le sodium du commerce dégage à 200°, dans le vide, une notable quantité de gaz, dus en grande partie à l'action du métal sur son hydrate. Ce dégagement brusque et tumultueux ne va pas sans projection de métal liquide ou tout au moins sans entraînement de vapeur de l'ampoule vers le ballon. Ces inconvénients sont considérables; ainsi, en adoptant les nombres

que je donne plus loin pour la tension de vapeur du sodium, il faudrait pour obtenir des densités du même ordre que celles de Jewett admettre que la molécule renferme de 15 à 20 atomes.

Expériences de Gebhardt. — Tout différent est le dispositif adopté par M. Gebhardt qui mesure le point d'ébullition du sodium sous des pressions déterminées. Un ballon de porcelaine contenant le métal est mis en relation avec un flacon de 17^l dans lequel on peut maintenir de l'azote sous une pression connue et réglable à volonté. La température est donnée par un couple. Cette méthode, dite *dynamique*, ne fournit pas en général de bons résultats aux faibles pressions, de sorte que bien que l'auteur ait pris de nombreuses précautions, en particulier pour purifier le métal par décantation dans le vide, les résultats suivants restent bien discutables :

Température.	Pression en millimètres de mercure.
°	
380	1,2
400	1,4
430	2,4
450	3,4
480	6,1
500	8,6
520	12,4
540	18,5
560	33,2
570	80,0

Points d'ébullition. — Les mesures de MM. O. Ruff et Johannsen [1] semblent offrir plus de garanties de précision, puisqu'elles sont faites à pression plus élevée et que leur appareil est entièrement en fer. Malheureusement

(1) O. Ruff et Johannsen, *Ber. deut. chem. Gesell.*, t. XIV, 1905, p. 3601.

les auteurs se sont contentés de déterminer le point d'ébullition des quatre métaux alcalins et du lithium sous la pression atmosphérique normale.

Voici ces points :

Cæsium	670°	
Rubidium	698	à 698°,5
Potassium	757,5	à 759°
Sodium	877,5	à 879°
Lithium, au-dessus de	1400°	

Les mêmes remarques s'appliquent aux observations plus récentes de MM. Heycook et Lamplough [1] qui trouvent :

		Correction par millimètre de mercure.
Potassium	762°,2	0°,135
Sodium	882,9	0,153
Mercure	356,7	0,0746

Nouvelles expériences. Densité de vapeur saturante. — J'ai mesuré tout d'abord les densités de vapeur saturante des métaux alcalins par une méthode analogue à celle que M. Jewett a employée pour le sodium, mais en cherchant à éviter ou à diminuer l'importance des causes d'erreur signalées précédemment et qui faussaient complètement les résultats.

La forme du ballon sphérique avec petite ampoule faisant saillie latéralement ne semble pas particulièrement favorable à l'homogénéité de la température. J'ai préféré la forme cylindrique (*fig.* 8) (6^{cm} de diamètre 30^{cm} de long, 800^{cm^3} de capacité environ); l'ampoule A, de même diamètre mais de 8^{cm} à 10^{cm} de long seulement, est reliée à un tube étroit (4^{mm} à 8^{mm}).

---

(1) HEYCOOK et LAMPLOUGH, *Proc. chem. Soc.*, t. XXVIII, n° 395, 1912, p. 3.

Introduction du métal. — Le métal introduit en *m* dans un tube T′ (de 25^{mm} à 30^{mm} de diamètre), scellé ensuite à la lampe, était distillé une première fois en *m′*, puis en A. Je n'insisterai pas sur cette opération déjà décrite

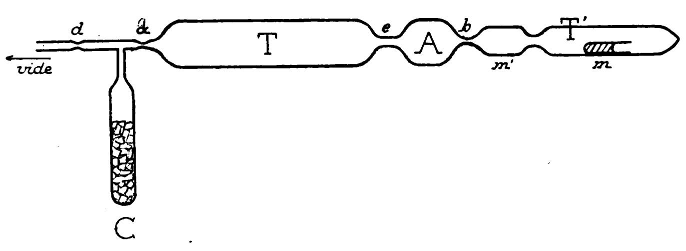


Fig. 8.

et qui sera répétée à maintes reprises par la suite. Le vide commencé à la pompe de Gaede est terminé après scellement des étranglements *b* et *d*, en plongeant l'ampoule C, contenant du charbon de noix de coco, dans l'air liquide pendant qu'on chauffe fortement T à l'aide d'un gros Bunsen. Au bout de 30 minutes environ, un trait de chalumeau sépare en *a* le tube à charbon. Ce dernier doit être maintenu au début de l'opération à une température voisine de 400° pour en chasser la majeure partie des gaz, et lui donner, par conséquent, un pouvoir absorbant considérable.

Ces opérations sont fort longues et assez délicates, et l'on doit se déclarer très satisfait lorsqu'on parvient à préparer deux tubes dans le même journée, d'autant plus que sur les trois scellements successifs, par lesquels on termine l'expérience, il suffit qu'il y en ait un qui se fende au refroidissement pour que tout soit à recommencer.

Chauffage. — Ce n'est pas non plus chose facile que d'obtenir une température uniforme sur une longueur de 40^{cm}.

Un tube de fer épais de 8^{cm} de diamètre et 1^{m} de lon-

gueur, chauffé électriquement vers 300°, peut présenter des différences de 5° à 10° dans sa partie médiane. On peut améliorer un semblable four en le protégeant contre le refroidissement par plusieurs couches d'amiante, ou mieux par un second tube plus large, mais les résultats ne sont jamais bien satisfaisants.

Il n'en est pas de même, si l'on prend un bloc épais de métal bon conducteur, dans lequel on ménage un trou de diamètre peu supérieur à celui du tube à chauffer. L'aluminium présente pour cet usage trois avantages principaux : sa légèreté, sa bonne conductibilité et sa grande capacité calorifique.

Pour les tubes qui viennent d'être décrits, le bloc cylindrique doit mesurer 70^{cm} de hauteur et 24^{cm} de diamètre, le trou central 62^{cm} sur 8^{cm}. Quatre courtes tiges de fer (2^{cm} de diamètre), formant pieds, assurent sa stabilité dans la position horizontale. Le chauffage de cette masse est obtenu au moyen d'un fil de nickel pur de 2^{mm} de diamètre, enroulé en spirale contre la base et en deux hélices sur toute la hauteur du cylindre, les spires à 1^{cm} d'intervalle environ et séparées par un cordon d'amiante, l'isolement de l'aluminium étant obtenu par deux feuilles d'amiante. C'est encore cette substance, sous forme de carton épais et de tresse de 12^{mm} de diamètre qui, constituant le revêtement extérieur, diminue notablement les pertes de chaleur par rayonnement. Un semblable appareil pèse environ 80^{kg}, son échauffement est extrêmement lent; avec 15^{a} pris sous 110 volts, il faut une dizaine d'heures pour le porter à 300°. Le refroidissement de 352° à 45° demande 17 heures et peut se représenter par la courbe ci-après (*fig.* 9).

Une fois le régime établi, on trouve, en promenant un couple cuivre-constantan dans l'intérieur de la cavité centrale, des différences de 1° à 1°,5 au maximum, la partie médiane étant toujours un peu plus chaude. Les variations

de la température avec le temps se produisent avec une extrême lenteur; même lorsqu'on se sert du courant du secteur, il est très rare d'observer une différence de plus

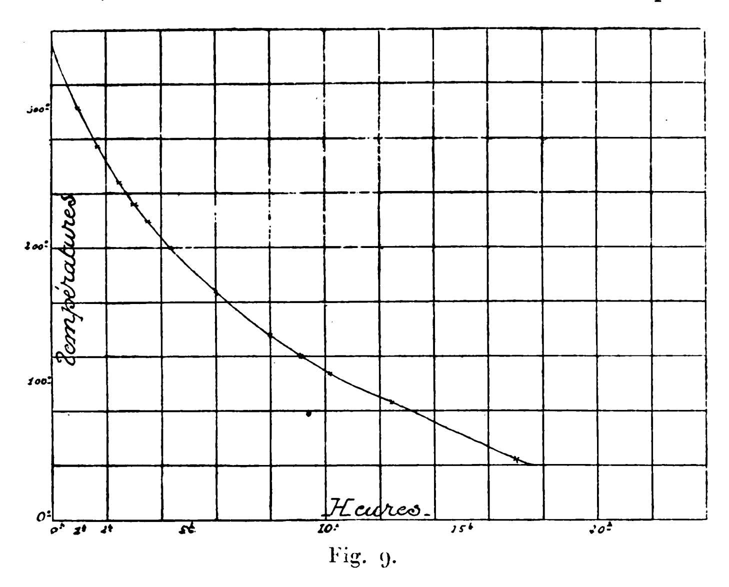


Fig. 9.

de 1° par heure et, avec un peu d'habitude, cette différence peut être réduite de moitié par un réglage fréquent du rhéostat. La température désirée étant atteinte, le tube, préparé comme il a été dit plus haut, est entouré d'un papier d'amiante et introduit progressivement, le tube T le premier, dans le trou central du bloc, qui est ensuite fermé par un fort tampon de 10^{cm} de long, constitué par de l'amiante ou par de la laine de scories. Ce bouchon est traversé par deux tubes en verre pouvant laisser passer un thermomètre à résistance, système Heraeus, et s'il y a lieu des électrodes destinées au scellement électrique de *e*. On peut admettre qu'au bout de 1 heure l'état d'équilibre est atteint, car la prétendue viscosité exceptionnelle des vapeurs de métaux alcalins, signalée par divers auteurs, n'existe que pour des vides

imparfaits ; dans le vide de Dewar, elles se comportent comme tous les autres gaz. Il est difficile d'être certain de l'uniformité et de la constance de la température pour un laps de temps plus considérable, et l'on risquerait d'avoir une distillation du métal qui fausserait complètement les résultats. Les inconvénients de l'attaque du verre se feraient aussi beaucoup plus sentir.

Il s'agit ensuite d'obtenir la condensation du métal contenu en T sans qu'il y ait échange entre les deux ampoules. A cet effet, plusieurs procédés peuvent être employés, qui présentent chacun des avantages et des inconvénients :

1° Si l'on a eu soin de prendre le tube *e* assez étroit, on peut le sceller électriquement en moins de 1 minute, au moyen d'un fil de nickel enroulé autour et séparé du verre par une mince feuille d'amiante. Cette opération se faisant sans qu'on puisse la suivre des yeux, il faut d'abord déterminer expérimentalement l'intensité du courant et le temps nécessaire pour fondre convenablement un tube semblable. Ce procédé très séduisant, *a priori*, nécessite un étranglement étroit et assez long, ce qui rend la diffusion plus lente ; il peut arriver également que le fil de nickel en chauffant le métal provoque sa distillation.

2° Un autre procédé consiste à introduire à l'intérieur de la grande ampoule T une bille de verre aussi sphérique que possible (*fig.* 10). L'appareil est chauffé horizontalement comme il a été dit, et, lorsque l'équilibre est établi, le bloc est redressé l'ouverture dirigée vers le bas. Dans cette position, la bille vient fermer l'ouverture du tube *e* dont le diamètre est légèrement inférieur. Il n'y a plus alors qu'à enlever le bouchon d'amiante en amenant le bloc sur le bord de la table, le tube est retiré rapidement et l'on voit immédiatement le métal se condenser sur sa paroi. On effectue ainsi une véritable trempe, car un

refroidissement d'environ 50° suffit, dans la plupart des cas, à rendre la tension de vapeur pratiquement nulle.

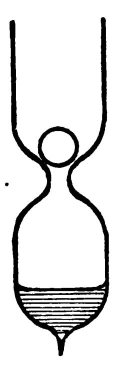


Fig. 10.

La bille empêche donc les échanges entre A et T, les différences de pression étant extrêmement faibles.

Knudsen a démontré que l'écoulement d'un gaz devient très lent, lorsque le libre parcours moyen de ses molécules est de l'ordre du diamètre de la canalisation.

3° On peut même, à la rigueur, supprimer la bille et se contenter du refroidissement brusque; les résultats obtenus sont en moyenne presque identiques.

4° Enfin, par la rupture d'une pointe étirée sur le tube *e*, il est possible de faire rentrer brusquement de

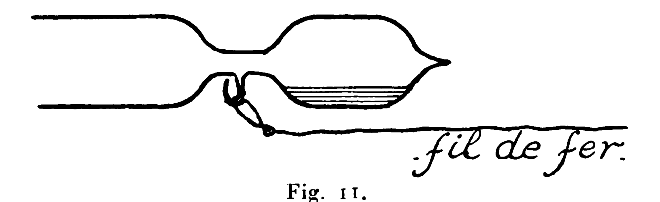


Fig. 11.

l'air dans l'appareil chaud (*fig.* 11). La vapeur est immédiatement oxydée et l'on peut admettre que la poussière d'oxyde formée ne passe pas d'un récipient à l'autre.

Ce procédé, qui m'a été suggéré par M. Rengade auquel j'adresse tous mes remerciements, présente le défaut assez grave, lorsqu'on opère sur le cæsium, de produire l'oxydation d'une assez grande quantité de métal liquide.

Dosage du métal volatilisé. — Quelle que soit la manière dont la vapeur a été séparée du métal en excès, la détermination de son poids se fait rapidement par alcalimétrie, comme M. Jewett l'indique, au moyen d'une solution contenant environ $\frac{1}{50}$ de molécule d'acide sulfurique par litre. Il est nécessaire de laver une dizaine de fois avec peu d'eau le tube T. Si le verre a été attaqué, on voit sa couleur brune pâlir et disparaître presque complètement. Par contre, l'eau de lavage perd sa limpidité et devient opalescente. Si l'on y verse rapidement de l'acide titré jusqu'à virage au rouge de l'hélianthine, on constate, au bout d'un certain temps, que la liqueur est redevenue jaune et qu'il faut y rajouter quelques gouttes d'acide pour la ramener au rouge. Ce phénomène se reproduit deux ou trois fois en quelques heures : ce qui semble démontrer que le produit de l'attaque du verre se décompose lentement au contact de l'eau pour donner une solution alcaline. On peut avoir une idée de l'erreur commise de ce fait en chauffant un tube tout entier, comme il vient d'être dit, puis seulement jusqu'à l'ampoule A qui reste froide, de manière à y ramener tout le métal libre par distillation, lavant le tube et déterminant la quantité d'acide nécessaire à la neutralisation.

Le volume d'acide ainsi obtenu doit être retranché de celui employé dans l'expérience précédente. Malheureusement, ce nombre varie, non seulement avec le temps de chauffe et le métal employé, mais encore avec la nature du verre. Il est donc difficile de répondre des résultats obtenus de cette façon, la correction pouvant atteindre 100 pour 100 à 370°.

Cet inconvénient est particulièrement grand avec le sodium dont la tension de vapeur commence à se manifester à une température où le verre est fortement attaqué; la correction dépasse dans ce cas la quantité à mesurer, ce qui explique en partie les résultats obtenus par M. Jewett.

Mesure du volume. — Le récipient, qu'on a lavé pour en extraire le métal, est pesé vide et sec, puis plein d'eau, à la température t du laboratoire. La différence de poids, multipliée par le volume du gramme d'eau à t^o, donne le volume à cette température; il convient de le multiplier par $[1 + \alpha(\theta - t)]$, le tube ayant été chauffé et rempli de vapeur à θ^o. Il est difficile de tenir compte de la contraction subie par le verre sous l'influence de la pression atmosphérique. Cette correction est du reste négligeable, si l'on considère qu'une erreur de 1^{cm^3} ne ferait encore que $\frac{1}{800}$ environ, alors qu'on ne peut guère répondre des dosages de métal libre à plus de 10 pour 100 près, dans les cas les plus favorables.

Résultats. — Prenons comme exemple tous les nombres relatifs à une expérience faite avec un tube à rubidium traité par le deuxième procédé :

Température du bloc.....	de 330° à 331°
Nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique.	$3^{cm^3},5$
Correction...............	$0^{cm^3},4$
Titre de l'acide en Rb....	$1^g,618$ par litre
Poids de l'eau remplissant l'appareil à 19°.........	$811^g,8$
Volume de cette eau......	$811,8 \times 1,00154 = 813^{cm^3}$
Poids du rubidium libre contenu dans le tube....	$(3,5 - 0,4)\,0,001618 = 0^g,005016$
Volume du tube..........	$813(1 + 0,0000281 \times 331) = 820^{cm^3},5$
Densité de la vapeur saturante..................	$\frac{0,005016}{820,5} = 0,00000611$

Voici maintenant l'ensemble des résultats obtenus par les quatre procédés que je viens de décrire :

Cæsium.

Température.	Densité de vapeur déterminée par le procédé N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
330°.....	0,0000183	»	»	0,0000205
335.....	»	0,0000208	»	»
336.....	»	»	0,0000200	»
350.....	0,0000257	0,0000250	»	»
372.....	0,0000641	»	»	»
382.....	»	»	»	0,0000708

Rubidium.

Température.	Densité de vapeur déterminée par le procédé N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
325°...	0,00000541	»	»	»
331...	»	0,00000611	»	»
332...	»	»	»	0,00000600
340...	0,0000071	»	»	0,0000077
343...	»	0,0000070	»	»
360...	0,0000152	»	»	»
365...	»	»	0,0000135	»

Potassium.

Température.	Densité de vapeur déterminée par le procédé N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
330°.....	0,0000012	0,0000010	»	»
331.....	»	»	»	0,0000010
345.....	0,0000018	»	0,0000020	»
352.....	0,0000021	0,0000017	»	»
353.....	»	»	»	0,0000019
360.....	»	0,0000030	»	»
365.....	»	»	»	0,000038

Les expériences n'ont pas été poursuivies avec le sodium

à cause de l'attaque du verre, beaucoup plus gênante avec ce métal qu'avec les autres, car elle commence à une température où la tension de vapeur est à peine appréciable.

Un simple coup d'œil jeté sur le Tableau précédent montre que les résultats ne sont pas très concordants. En outre des nombres de 10 à 20 fois supérieurs à ceux mentionnés ont parfois été obtenus, sans qu'il ait toujours été possible de déterminer d'une façon certaine la cause de cette erreur.

Cette méthode, qui n'est en somme qu'une forme particulière de la méthode générale de Perrot, s'applique donc d'une façon assez peu satisfaisante aux métaux alcalins. Ce n'est cependant pas là une question d'appareil, car trois mesures faites d'une façon tout à fait identique avec le mercure ont donné des nombres voisins de ceux de Regnault :

Température.	Procédé 1.	Procédé 3.	Regnault.
200°.......	0,0001295	»	0,0001236
310°.......	»	0,001652	0,0016472

Les tensions de vapeur ont pu être déterminées avec beaucoup plus de précision.

Tensions de vapeur. — Après plusieurs essais infructueux, voici le principe de la méthode qui m'a fourni des résultats satisfaisants :

Un tube en U (*fig.* 12) est constitué par deux branches A et B verticales de 25^{cm} de haut sur 8^{mm} de diamètre intérieur, réunies par un tube C horizontal capillaire de 2^{mm} de diamètre intérieur environ, sur 80^{mm} de long.

Cet appareil étant rempli de métal jusqu'à la moitié de sa hauteur, l'une des branches, A par exemple, est maintenue au point de fusion du métal, alors que l'autre est portée à des températures plus élevées. L'appareil étant fermé et ne contenant que le métal, la

différence entre les hauteurs du niveau dans les deux branches est due non seulement à la différence de densité,

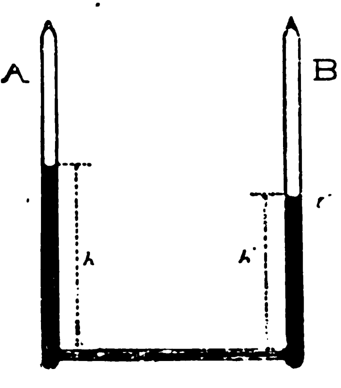


Fig. 12.

comme dans l'expérience de Dulong et Petit, mais aussi à la tension de vapeur en B, la tension aux environs du point de fusion étant très petite et dans tous les cas de beaucoup inférieure à ce qu'on peut mesurer par cette méthode.

Introduction du métal. — Si la réalisation d'un vide, aussi parfait que possible, est l'une des principales conditions pour l'exactitude des déterminations qui précèdent, on conçoit que dans le cas actuel il en soit le facteur essentiel. Aussi les plus grandes précautions doivent-elles être prises pour le remplissage du tube.

Le dispositif est toujours le même : distillation lente du métal dans le vide aussi parfait que possible. Le tube en U est relié par ses deux extrémités ouvertes au tube T contenant le métal à distiller, comme le montre la figure 13.

On évite, comme toujours, toute espèce de masticage. L'appareil, d'abord relié à la pompe de Gaede, en est ensuite séparé par scellement en *f* et le vide terminé au moyen de l'ampoule D remplie de charbon (préalablement

purgé de ses gaz), qu'on plonge dans l'air liquide. Lorsque la quantité convenable de métal a coulé en A, on le fait passer plusieurs fois de A en B et de B en A en chauffant

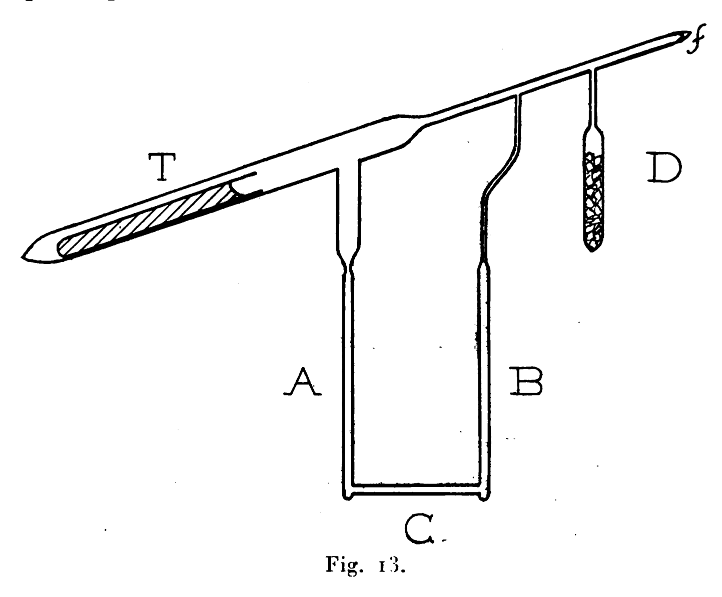


Fig. 13.

assez fortement tout l'appareil et en l'inclinant dans un sens ou dans l'autre. Lorsque le verre est bien propre, cette circulation se fait avec la plus grande facilité, sans qu'il y reste de traînée de métal; on croirait avoir affaire à du mercure si les ménisques n'étaient concaves.

Chauffage. — Il est nécessaire d'avoir une température uniforme dans chaque branche du tube, mais la difficulté est ici moins grande que dans le cas des densités, l'espace dans lequel on opère étant plus restreint et l'inconvénient d'une légère différence de température d'une extrémité à l'autre se faisant moins sentir.

Le plus simple est évidemment de s'adresser au chauffage électrique.

Le dispositif suivant m'a donné toute satisfaction :

Un cylindre d'aluminium de 30^{cm} de haut sur 5^{cm} de diamètre est percé suivant son axe d'un trou de 10^{mm} et d'un autre parallèle au premier destiné à recevoir un thermomètre. Une fente de 2^{mm} taillée suivant une génératrice du cylindre pénètre jusqu'à la cavité centrale. L'élévation de température est obtenue en faisant passer le courant dans un fil de nickel recouvert d'amiante; mais pour ne pas obstruer la fente par laquelle on doit apercevoir le ménisque, l'enroulement doit être fait en lacets d'une façon particulière (*fig.* 14).

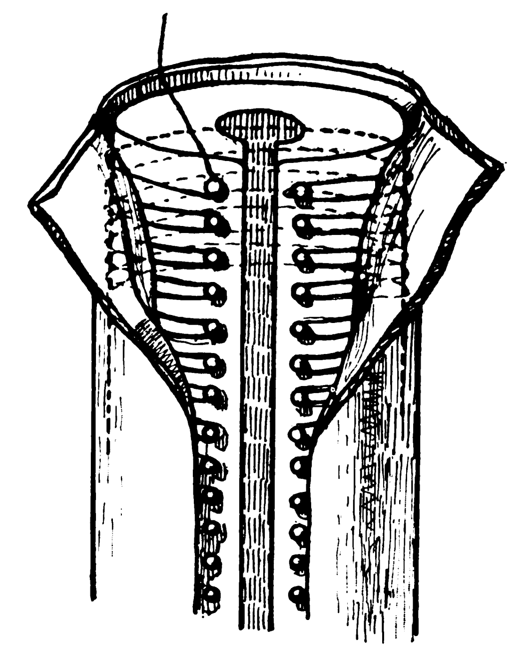


Fig. 14.

Des clous plantés de centimètre en centimètre de chaque côté de la fente permettent au fil isolé, après avoir fait un tour presque complet, de s'arrêter pour revenir sur lui-même jusqu'à l'autre bord de la fente où il trouve un

nouveau point d'appui, pour reprendre sa direction primitive et ainsi de suite du haut en bas du cylindre. Une forte couche d'amiante empêche les pertes par rayonnement d'être trop considérables. La température est sensiblement la même dans les deux cavités sur une même section droite, elle peut varier de 2° à 3° au maximum entre la partie médiane et les extrémités.

Mesures. — Le tube en U est placé verticalement sur un plateau horizontal métallique soutenu par trois vis calantes et recouvert d'un papier d'amiante. Il est maintenu dans cette position par deux cylindres semblables à celui qui vient d'être décrit, les deux branches A et B étant introduites dans les trous centraux et une encoche latérale livrant passage au tube C. Si l'horizontalité de ce dernier n'est pas parfaite, on peut la corriger au moyen de petites feuilles d'amiante qu'on glisse d'un côté ou de l'autre.

La mesure des hauteurs h et h' des ménisques au-dessus du tube C se fait au moyen d'un cathétomètre placé en face des deux cylindres dont les fentes sont convenablement orientées et éclairées de façon à permettre la visée.

La masse d'aluminium n'est pas suffisante pour qu'il soit possible d'obtenir une température absolument fixe pendant longtemps, mais les variations sont cependant assez lentes pour ne pas nécessiter trop de hâte dans les lectures.

La principale objection qu'on puisse faire à ce dispositif étant le dégagement possible de gaz au moment de l'attaque du verre par les métaux alcalins, il est indispensable de faire deux séries de mesures en maintenant successivement le côté A puis le côté B au voisinage du point de fusion du métal, pendant que l'autre côté est porté à une température supérieure. Du reste, pas plus dans ces expériences que dans toutes celles du même

genre dans lesquelles le verre était plus ou moins fortement attaqué par les vapeurs de métaux alcalins, je n'ai constaté de dégagement gazeux.

Calcul de la pression. — D_f étant la densité du métal fondu au point de fusion f, α son coefficient de dilatation à l'état liquide, t et t' la température des colonnes de hauteur h et h', la pression p due à la vapeur saturante est donnée en millimètres de mercure par la relation

$$p = \frac{D_f}{13,595}\left[\frac{h}{1+\alpha(t-f)} - \frac{h'}{1+\alpha(t'-f)}\right].$$

Exactitude des mesures. — Le cathétomètre permet de mesurer une longueur à $\frac{1}{100}$ de millimètre près; mais, dans le cas qui nous occupe, on ne peut pas compter sur une semblable précision, car, suivant le sens de l'expérience, on peut trouver pour h et h' des différences qui peuvent atteindre $0^{mm},5$ à $0^{mm},6$ pour une même température. C'est là la quantité qui est le moins bien déterminée, car l'erreur provenant de ce que α varie avec la température est certainement peu importante, comme on peut en juger par comparaison avec les autres métaux. D'autre part, cette variation de α, qui devrait causer une erreur croissante de la température, est en partie compensée par le fait que h' diminue rapidement d'une certaine température.

Voici toutes les données relatives aux mesures effectuées sur le rubidium :

1° A est porté à t^0 et B à t'^0.

h.	h'.	t.	t'.	p en millimètres de mercure.
mm	mm	o		
86,0	88,7	51	155	0,03
86,0	91,3	46	250	0,06
90,5	88,0	55	291	0,97
99,1	80,4	64	330	2,71
101,4	77,5	58	340	3,29
117,0	66,4	54	367	6,14

2° B est porté à t^o et A à t'^o.

mm	mm	°	°	
90,9	87,9	65	292	0,98
98,9	80,7	64	330	2,66
103,4	75,5	70	346	3,67
105,7	72,3	67	353	4,25
107,2	70,9	66	356	4,57
112	67,0	60	365	5,51

Le Tableau suivant donne les tensions de vapeur des quatre métaux en millimètres de mercure :

Températures.	Cæsium.	Rubidium.	Potassium.	Sodium.
230°	0,2	»	»	»
244	0,29	»	»	»
250	»	0,06	»	»
264	»	»	0,1	»
272	0,99	»	»	»
292	»	0,98	»	»
305	»	1,46	»	»
308	2,58	»	»	»
315	3,18	»	0,86	»
316	»	»	1,75	»
330	4,27	2,66	»	»
331	»	»	1,15	»
333	4,45	2,95	»	»
340	»	3,29	1,35	»
346	»	3,67	»	»
350	6,72	»	»	0,08
353	»	4,25	»	»
355	»	»	»	0,12
356	»	4,57	»	»
360	»	»	2,13	»
362	»	»	2,22	»
365	9,01	5,51	»	»
367	»	6,14	»	»
380	»	»	3,04	»
390	»	»	»	0,21
397	15,88	»	»	0,26
400	»	»	4,61	»

Cette suite de nombres peut se représenter par les courbes suivantes :

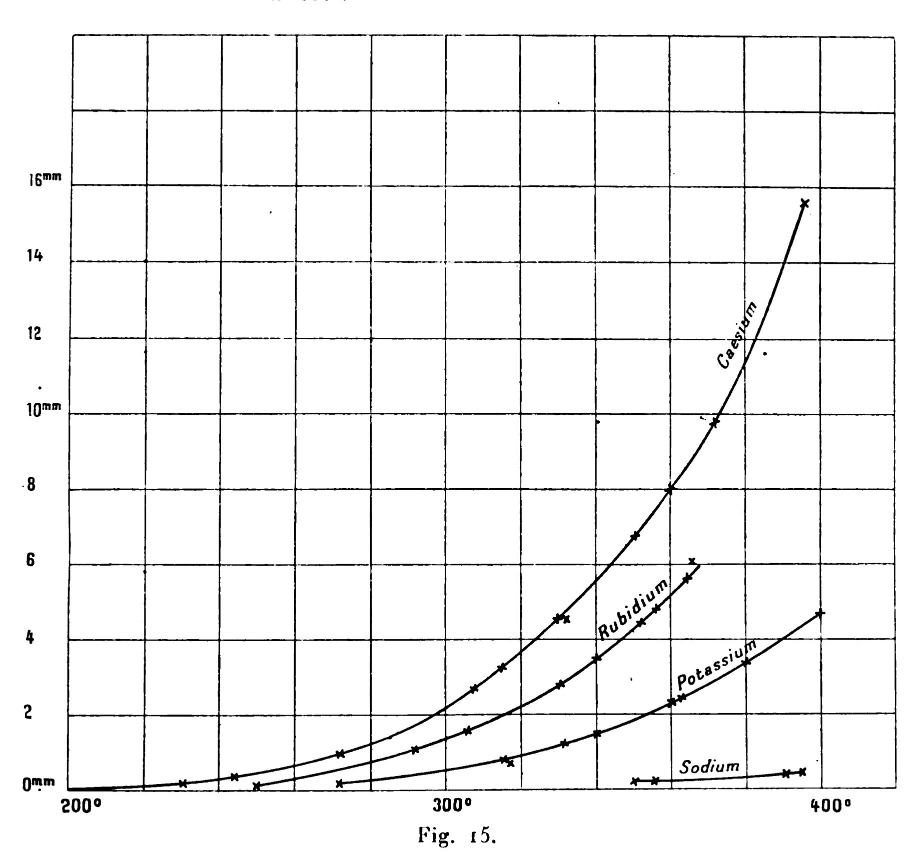
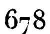


Fig. 15.

Si l'on porte en ordonnées, au lieu des pressions, leurs logarithmes, les courbes deviennent sensiblement rectilignes (*fig.* 16).

Poids moléculaire. — Si l'on calcule la densité de vapeur saturante du cæsium, du rubidium et du potassium au moyen des tensions de vapeur, en admettant que la molécule de ces métaux est mono-atomique et appli-



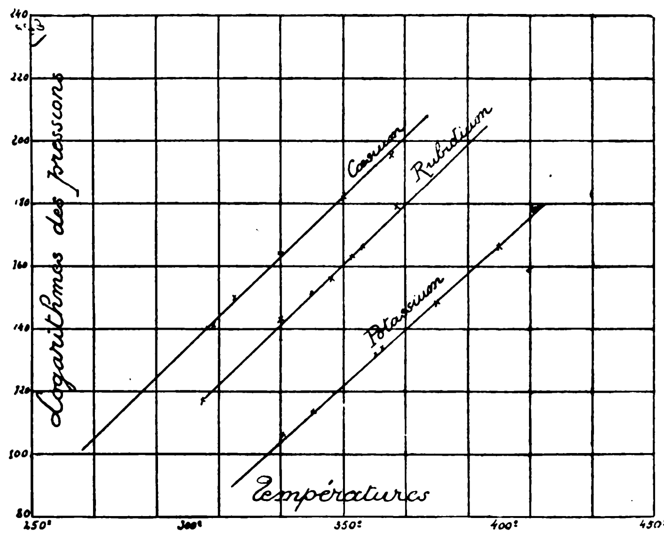


Fig. 16.

quant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on obtient les résultats suivants :

Cæsium.

t......	280°	330°	335°	350°
D......	48×10^{-7}	156×10^{-7}	187×10^{-7}	225×10^{-7}
t.......	372°	382°	390°	
D......	332×10^{-7}	392×10^{-7}	441×10^{-7}	

Rubidium.

t.....	295°	325°	340°	343°	360°
D....	33×10^{-7}	53×10^{-7}	74×10^{-7}	94×10^{-7}	106×10^{-7}

Potassium.

t.....	330°	345°	352°	360°	365°
D....	11×10^{-7}	15×10^{-7}	17×10^{-7}	21×10^{-7}	23×10^{-7}

Sodium.

t....................	355°	365°
D....................	$0,7 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-7}$

Si l'on compare ces nombres aux densités expérimentales du Tableau de la page 669, on voit que bien que la concordance soit loin d'être parfaite, elle serait encore beaucoup moins satisfaisante en prenant un poids moléculaire double.

On n'est pas absolument fixé jusqu'à présent sur la densité du potassium et du sodium au-dessus de 1000°.

D'après les déterminations que Dittmar a faites en collaboration avec Dewar (1) et avec Scott (2), la densité correspondrait à la molécule K^2 et Na^2. Mais ces résultats ont été obtenus dans des vases de fer qui, à haute température, absorbent une partie de la vapeur. De nouvelles mesures, faites cette fois dans des vases de platine par Dewar et Scott (3), ont donné des nombres se rapprochant beaucoup de K et Na. V. Meyer fait observer à ce propos que le platine lui-même est fortement attaqué, ce que j'ai pu constater moi-même, et qu'il convient de trancher définitivement cette question par l'emploi de vases de graphite. De semblables appareils ne me semblent pas faciles à façonner, peut-être serait-il plus aisé de les fondre en fluorine, ce composé n'étant pas non plus attaqué, mais, dans ce cas, il faudrait se tenir au-dessous de 1000°. Enfin, une grave cause d'erreur réside à mon avis dans l'emploi d'azote, qui peut fort bien réagir à haute température sur les métaux alcalins.

Chaleurs latentes de vaporisation. — La formule de A. Dupré, qui exprime d'une façon satisfaisante la tension de vapeur d'un grand nombre de corps en fonction de la température absolue :

$$\log p = \frac{m}{T} + n \log T + z,$$

(1) *Chemical News*, t. XXVII, 1879, p. 121.

(2) *Proc. Royal Soc.*, 1879, p. 179.

(3) *Chem. News*, t. LX, 1879, p. 293.

ne s'applique qu'approximativement au cas présent, donnant pour le cæsium par exemple des différences de 4 à 8 pour 100 entre le calcul et l'expérience. Pas plus que l'extrapolation graphique (courbe des log. des pressions, *fig.* 16), elle ne conduit aux points d'ébullition sous la pression normale déterminés par O. Ruff et Johannsen.

Dans ces conditions le calcul des chaleurs latentes de vaporisation à l'aide de la formule de Clapeyron :

$$\lambda = \frac{T}{J}(n' - n)\frac{dp}{dT},$$

ne peut pas être rigoureux à cause de la difficulté d'avoir $\frac{dp}{dT}$ avec exactitude. Si en particulier on la déduit de l'expression

$$T = a \log p + b,$$

on obtient pour λ des nombres qui oscillent autour de 140^{cal} pour le cæsium et 700^{cal} pour le sodium, et qui, d'une façon générale pour les quatre métaux, croissent avec la température, ce qu'il est difficile d'admettre.

CHAPITRE IV.

Propriétés électriques. Résistance.

HISTORIQUE.

La première détermination de ces constantes date de 1826 et est due à Becquerel [1], elle fut reprise par Lamy [2] en 1836, puis par Matthiessen [3], qui com-

(1) Becquerel, *Ann. Chim. Phys.*, 2e série, t. XXXII, 1826, p. 420.

(2) Lamy, *Comptes rendus*, t. XLIII, 1836, p. 695; *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. LI, 1886, p. 316.

(3) Matthiessen, *Philos. Mag.*, 4e série, t. XII, 1856, p. 199; t. XIII, 1857, p. 81; *Pogg. Ann.*, t. C, 1857, p. 177.

mença par mesurer au moyen du pont de Wheatstone la résistance de longs fils de potassium et de sodium protégés de l'oxydation par un bain d'huile minérale. Dans une deuxième série d'expériences, les métaux alcalins étaient coulés dans des tubes de verre calibrés, ce qui permettait d'opérer à différentes températures même au-dessus du point de fusion. Les nombres fournis par ces deux méthodes ne sont pas absolument concordants; ils varient entre 4,15 et 5,16 pour le sodium à 21°,5, et entre 7,44 et 8,37 pour le potassium à 20°,5. Le coefficient de température était 0,004 pour le sodium solide, 0,0063, après fusion, pour le potassium solide, 0,00542 et 0,00505 pour le liquide.

Bernini (¹) fut le premier à comparer la résistance des métaux alcalins à celle du mercure occupant le même volume; ses mesures furent faites au moyen du pont double de Thomson. Voici quelques-uns de ces résultats :

	Résistance spécifique à 0°.	Coefficient de température solide.	Coefficient de température liquide.	Variation pendant la fusion.
Sodium....	5,04	0,00439	0,00566	1,34
Potassium..	7,01	0,00589	0,00833	1,39

Pour le rubidium et le cæsium, les expériences ont été beaucoup moins nombreuses, ce qui s'explique par la rareté de ces métaux et par les difficultés auxquelles on se heurte lorsqu'on veut les traiter exactement comme les métaux alcalins vulgaires.

Il n'y a guère, à ma connaissance, que Eckart et Graefe (²) qui aient mesuré la résistance du cæsium liquide et trouvé un nombre beaucoup trop fort, très probablement parce qu'ils ne s'étaient pas placés suffisamment à l'abri

(¹) Bernini, *Phys. Zeit.*, 1904, p. 241, 406; 1905, p. 958.
(²) Eckart et Graefe, *Z. f. anorg. Chem.*, t. XXIII, 1900, p. 378.

de l'air et se trouvaient par conséquent, comme on le sait depuis les travaux de M. Rengade, en présence d'une solution d'oxyde dans le métal. Le même accident m'est arrivé avec le rubidium pour lequel j'ai indiqué, en 1906, une résistance à peu près quatre fois trop grande.

Les premières déterminations faites sur des métaux non oxydés [1] sont dues à MM. Guntz et Broniewski, qui n'opèrent que dans le vide ou dans un gaz inerte sous faible pression. Les tubes employés sont recourbés en forme d'U ($0^{mm},5$ à 1^{mm} de diamètre intérieur) munis d'électrodes de platine soudées dans le verre à une distance d'environ 50^{cm}. Le métal amené par distillation dans le vide dans une ampoule soudée à une extrémité du tube en U est poussé de là dans le tube capillaire au moyen d'une légère pression d'acide carbonique ou même d'argon pour le cæsium. La résistance est mesurée par la méthode de compensation employée déjà par Holborn et Wien [2].

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

Cæsium.

r_t.		t^o.	Coefficient de température.
40,6		59°	0,00526
37,2		28,4	»
	fusion		
21,90		27,8	0,00484
21,10		19,4	»
20,16		9,4	»
19,3		0	»
12,81		— 78,3	0,00430
5,25		—189	0,00383

(1) GUNTZ et BRONIEWSKI, *Journal de Chimie physique*, t. VII, 1909, p. 464.

(2) HOLBORN et WIEN, *Wied. Ann.*, t. LVI, 1895, p. 379.

Rubidium.

r_t.	t^o.	Coefficient de température.
26,5	64°	0,00650
24,5	40	»
fusion		
14,93	31,7	0,00524
14,08	19,2	»
12,80	0	»
8,25	— 78,3	0,00452
3,45	—187	0,00490

Potassium.

r_t.	t^o.	Coefficient de température.
8,65	50,1°	0,00470
7,01	0	»
4,70	— 78,3	0,00420
1,96	—187	0,00306

Sodium.

r_t.	t^o.	Coefficient de température.
5,33	50°	0,00480
4,30	0	»
2,86	— 78,3	0,00427
0.87	—187	0,00426

Enfin, MM. Edwin et F. Northrup (¹) ont fait, en septembre 1911, soit plus d'un an après la publication de mes résultats, à un Congrès d'électricité réuni à Toronto (Canada), une Communication relative à la résistance électrique du potassium et du sodium.

La méthode employée par les auteurs ressemble beaucoup à celle qui va être décrite plus loin et dont un résumé a paru en 1910 aux *Comptes rendus de l'Académie*

(¹) Edwin et Northrup, *Note préliminaire* n° 8 au Congrès de Torento.

des Sciences [1]. Cependant le remplissage des tubes n'a pas été effectué dans le vide, mais simplement par aspiration du métal fondu sous une couche d'huile de naphte.

Voici quelques résultats :

Résistance spécifique du sodium	à 20°......	4,873
» » »	à 100......	9,724
» » du potassium	à 20......	7,116
» » »	à 100......	15,306

en prenant 95,782 et 103,36 pour la résistance du mercure à 20° et 100°.

Les courbes de variation de la résistance avec la température sont sensiblement des droites, aussi bien avant qu'après le point de fusion.

Nouvelles mesures. — Je venais de commencer une série de mesures sur la résistance électrique des métaux alcalins, lorsque parut la Note de MM. Guntz et Broniewski. Mes premiers résultats relatifs au rubidium ne concordant pas avec ceux de ces messieurs, je résolus de poursuivre mon étude par la méthode que je vais décrire à laquelle on pourra peut-être reprocher d'être moins précise au point de vue de la mesure proprement dite, mais qui donne par contre de plus grandes garanties de pureté du métal.

Mes tubes de 150^{mm} à 200^{mm} de long et 8^{mm} à 12^{mm} de diamètre, traversés par quatre électrodes de platine, comme le représente la figure 17, sont fermés à un bout et étranglés au voisinage de l'autre extrémité. Après une série de lavages convenables, du mercure distillé trois fois dans le vide y est introduit, quatre fils de cuivre soudés au platine et la résistance mesurée après immersion dans un bain de pétrole maintenu à 0°. Le mercure est ensuite remplacé par un métal alcalin. Je n'insisterai pas sur les détails

---

(1) L. HACKSPILL, *Comptes rendus*, t. CLI, 1911, p. 305.

de cette opération qui se fait dans le vide de Crooks tout à fait comme il a été dit à propos de la densité et de la dilatation, c'est-à-dire dans un appareil entièrement en verre soudé sans aucun masticage. Il convient cependant

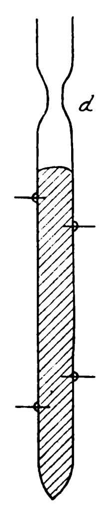


Fig. 17.

de chauffer encore plus longtemps tout l'appareil avant la distillation pour chasser les gaz occlus dans le platine.

Après séparation du tube par scellement de l'étranglement *d*, les fils de cuivre précédemment enlevés pour faciliter le remplissage sont soudés à nouveau et les électrodes de platine étant tordues avec précaution, le tout est introduit dans un tube de verre mince fermé à un bout et rempli de paraffine liquide; on bouche par un bouchon de liège traversé par un thermomètre de Baudin, et par quatre petits tubes livrant passage aux fils de cuivre qu'il faut avoir soin de tendre pour éviter les contacts nuisibles, puis on laisse la paraffine se solidifier.

Ce dispositif assure un bon isolement électrique; il

présente en outre l'avantage de diminuer considérablement les risques de rupture par une brusque variation de température. Un long recuit, une symétrie aussi parfaite que possible, la propreté des électrodes qui doivent être neuves ou dans tous les cas ne pas avoir été frottées avec de l'émeri, sont également des facteurs essentiels de la solidité des soudures. Malgré toutes ces précautions, peu de tubes ont pu supporter une série complète de mesures.

Variations de température. — L'équilibre de température est long à obtenir à cause de la mauvaise conductibilité de la paraffine. C'est ainsi qu'une immersion de plus de 1 heure dans la glace fondante est nécessaire pour amener le thermomètre intérieur au 0. Les températures plus basses sont fournies par le mélange neige carbonique et acétone, et par l'azote liquide contenu dans une très grande éprouvette de Dewar. Pour les points plus élevés (de la température du laboratoire à 150° au maximum), l'emploi d'un tube de fer de 80^{cm} de long sur 8^{cm} de diamètre, chauffé électriquement et fermé à sa partie supérieure par un tampon d'amiante, donne des résultats satisfaisants, à condition de n'utiliser que la partie médiane (*fig.* 18), la seule à peu près homogène au point de vue thermique. Un couple cuivre-constantan remplace dans ce cas le thermomètre.

Mesures de la résistance. — La résistance à mesurer étant très faible, l'emploi du double pont de Thomson s'impose. L'inconvénient de cet appareil est de ne pas donner la même précision suivant l'extrémité de la règle où se trouve le curseur.

Dans le modèle de la maison Carpentier, par exemple, l'erreur peut varier de 0,25 pour 100 à 2,5 pour 100. Cet inconvénient est d'autant plus grave qu'il s'agit ici de mesures comparatives, et ce n'est que tout à fait excep-

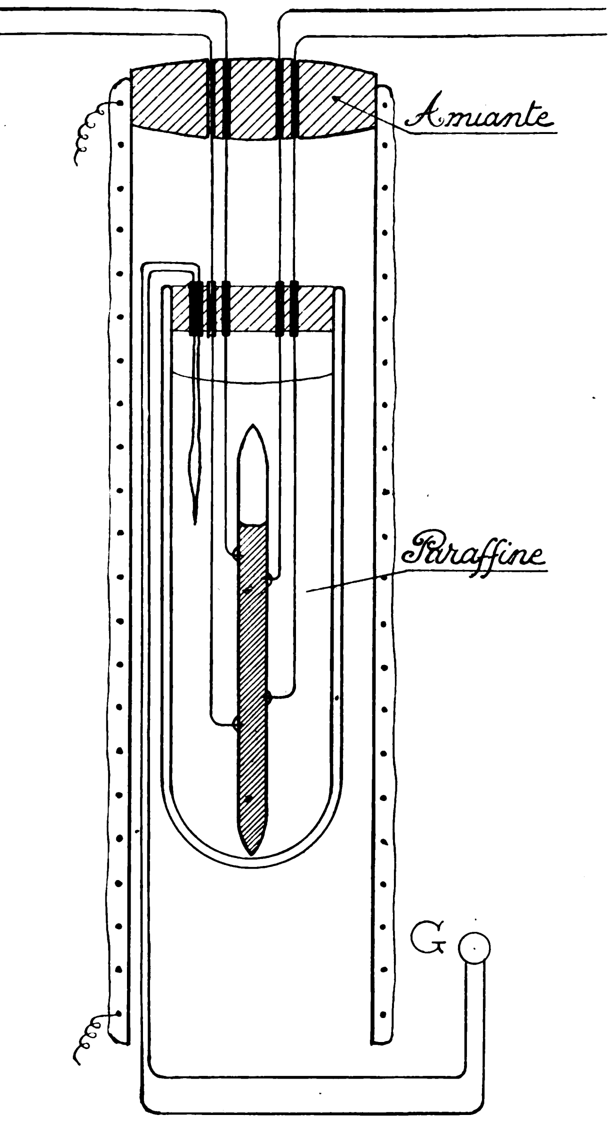


Fig. 18.

tionnellement que les deux lectures relatives au mercure et au métal alcalin s'effectuent sur l'extrémité la plus favorable de la règle. C'est cependant le cas pour le rubidium à 0° dont la résistance est environ dix fois moins grande que celle du mercure.

Résultats. — Considérons, par exemple, l'un des tubes à rubidium. Lorsqu'il est plein de mercure à 0°, sa résistance est 0,000685 ohm; une fois rempli de métal alcalin, elle devient :

t.........	18°.	27°.	35°.	43°.
r........	0,0000865	0,0000940	0,00009775	0,0001525

D'après M. Guillaume ([1]), la résistance spécifique du mercure étant 94,073 à 0°, celle du rubidium sera :

$$\text{A } 18^{\circ}\ldots\ldots\quad 0{,}0000865 \times \frac{94{,}07}{0{,}000685} = 11{,}9$$

$$\text{A } 27^{\circ}\ldots\ldots\quad 0{,}000094 \times \frac{94{,}07}{0{,}000685} = 12{,}9$$

....

Pour que ce calcul soit rigoureusement exact, il faudrait mesurer la résistance du mercure contenu dans le tube à différentes températures, et remplacer le rapport

$$\frac{94{,}07}{0{,}000685} = \frac{\rho_0}{R_0}$$

par $\frac{\rho_t}{R_t}$ qui en diffère très peu dans l'intervalle de température qui nous intéresse.

Voici les résultats obtenus en microohms-centimètre :

Cæsium.

Température.	Tubes. 1.	2.	3.
37°...............	»	»	37,0
34...............	»	36,6	»
30...............	»	»	36,6

([1]) *Comptes rendus*, t. CXV, 1892, p. 414.

Fusion.

Température.	Tubes. 1.	2.	3.
27°	»	22,1	22,3
17	»	19,9	20,1
16	19,2	»	»
0	»	18	18,2
— 75	»	11,5	12
—190	»	»	4,8

Rubidium.

Température.	Tubes. 1.	2.	3.	4.
43°	20,9	»	»	»
40	»	»	»	19,6

Fusion.

Température.	Tubes. 1.	2.	3.	4.	5.
35°	13,4	»	»	»	»
30	»	»	»	13,1	»
27	12,9	»	»	»	»
23	»	»	»	»	12,8
20	»	»	»	12,3	»
18	11,9	»	12,1	»	»
17	»	11,9	»	»	12,0
0	»	11,6	11,6	»	11,6
— 78	»	»	»	»	6,3
—190	»	»	»	»	2,5

L'oxydation produite par la fêlure d'un tube augmente la résistance dans des proportions considérables, 100 et même 200 pour 100.

Potassium.

Température.	Tubes. 1.	2.	3.
71°	»	»	13,8
63	»	»	13,1

Fusion.

Température.	Tubes. 1.	2.	3.
57°	»	»	8,7
55	»	8,4	»
19	»	6,7	»
18	6,7	»	»
16	»	»	7,1
0	6,0	»	6,3
—75	»	»	4,0

Sodium.

Température.	Tubes. 1.	2.	3.
116°	»	»	10,2

Fusion.

Température.	Tubes. 1.	2.	3.
55°	»	»	5,4
35	»	»	4,9
18	»	4,9	4,6
17	4,5	»	»
0	»	4,5	4,2
— 75	»	»	2,8
—180	»	»	1,0

Dans le cas, du reste peu fréquent, où, après fusion et solidification la résistance d'un tube a varié, la plus petite valeur obtenue a toujours été adoptée.

Tous ces nombres, sauf les derniers relatifs au sodium, sont inférieurs à ceux trouvés par MM. Guntz et Broniewski. La différence est surtout appréciable pour le rubidium qui a fourni les résultats les plus concordants.

Règles de M. Broniewski et de M. Wagner. — M. Broniewski a donné une intéressante formule [1] permettant

[1] Broniewski, *Journ. Chim. phys.*, t. IV, 1906, p. 285; t. V, 1907, p. 57, 609.

de calculer la résistance d'un métal à la température absolue T en fonction de son point de fusion absolu F

$$r_t = (2F + T)T \times \text{const.}$$

La concordance entre la théorie et l'expérience n'est pas parfaite dans le cas qui nous intéresse.

Par contre, mes résultats vérifient assez bien la théorie de M. E. Wagner [1], d'après laquelle les résistances électriques d'un même métal à l'état solide et à l'état liquide sont, dans un rapport simple 4, 2, $\frac{3}{2}$ ou $\frac{1}{2}$ qui est le même pour une même famille de métaux. Pour les alcalins, ce rapport est voisin de $\frac{3}{2}$:

Cæsium	1,7
Rubidium	1,5
Potassium	1,5
Sodium	1,6

CHAPITRE V.

Température d'attaque de l'eau par les métaux alcalins.

(En collaboration avec M. R. Bossuet.)

Bien qu'aucune expérience précise ne le justifie, il semble généralement admis que l'eau à l'état solide ne réagit pas sur les métaux alcalins.

Il nous a paru intéressant d'étudier expérimentalement cette question. Pour avoir un résultat concluant, il fallait produire la condensation de la vapeur d'eau sur le métal parfaitement propre, refroidi à basse température.

Voici comment nous avons réalisé ces conditions :

Un tube de verre de $1^{cm},5$ à 2^{cm} de diamètre et de 30^{cm} à 35^{cm} de long présente un étranglement en son milieu.

---

(1) Ernst Wagner, *Ann. d. Physik*, 4e série, t. XXXIII, 1910, p. 1484.

Il est mis en communication à une extrémité par un tube de plomb avec une trompe de Guichard et, par une soudure latérale, avec une ampoule contenant de l'eau et fermée par un robinet de Geissler, capable de tenir un vide de $0^{mm},001$. On introduit à l'autre extrémité une petite quantité de potassium, par exemple, et l'on ferme le tube

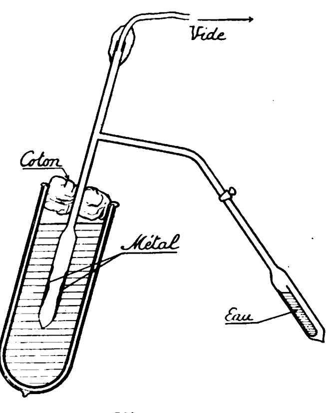


Fig. 19.

en l'étirant. Le vide est fait dans tout l'appareil maintenu horizontalement, le robinet étant ouvert et l'eau refroidie à —80°. Puis, le robinet fermé, on chauffe électriquement de façon à obtenir la distillation du métal sur la plus grande surface possible. Après avoir scellé au chalumeau pour séparer le potassium non distillé, le tube est amené à la position verticale (*fig.* 19) et introduit dans un mélange d'acétone et de neige carbonique à —80°. Le robinet étant alors ouvert de nouveau, on obtient, au bout de quelques instants, la condensation de cristaux de glace sur le potassium. Presque aussitôt, la pression, qui était inférieure au $\frac{1}{1000}$ de millimètre, remonte aux environs de $\frac{1}{50}$ et, au bout de 5 à 6 minutes, une bulle entraînée par la chute vient passer dans une éprouvette placée sur la cuve de la trompe. Au bout de 30 minutes,

la quantité de gaz recueillie est suffisante pour permettre de constater qu'on se trouve bien en présente d'hydrogène.

Le sodium donne un résultat analogue, mais le dégagement d'hydrogène est encore moins rapide. La température s'élevant lentement, la vitesse de réaction ne semble pas augmenter sensiblement, tant que le point de fusion de la glace n'est pas atteint, cela peut s'expliquer par la formation d'une couche protectrice d'hydrate.

La même expérience étant répétée en remplaçant la neige carbonique par l'azote liquide, aucune augmentation de pression ne se produit, même au bout de 2 heures.

La température d'attaque est donc comprise entre —200° et —80°. Pour la déterminer d'une façon plus précise, on peut se servir de pentane refroidi dans l'azote liquide et auquel on laisse reprendre lentement la température du laboratoire.

L'appareil monté comme précédemment, la condensation de la glace s'obtient au moyen d'azote ou d'air liquide, puis l'éprouvette contenant ce corps est rapidement remplacée par une autre remplie de pentane à —130° environ.

Dans un Dewar argenté de $3^{cm},5$ de diamètre, bouché par du coton, il faut environ 20 heures pour revenir à 0°, et, à chaque instant, la température est uniforme si l'on a soin d'agiter fréquemment le liquide.

Dès qu'on n'entend plus le bruit causé par la chute du mercure dans la trompe et que la jauge indique une augmentation de pression, on peut admettre que l'attaque commence. La température est indiquée par un thermomètre Baudin à isopentane.

L'attaque de l'eau par le cæsium est visible à —116°, par le rubidium à —108°, par le potassium à —105°, par le sodium à —98°.

L'action chimique des corps solides les uns sur les autres ayant souvent été mise en doute, il est permis de se demander si, dans le cas présent, la glace n'agit pas par la

vapeur qu'elle émet. L'expérience répétée à -80°, en séparant complètement la glace du métal (*fig.* 20), fournit encore un dégagement d'hydrogène, mais beaucoup plus

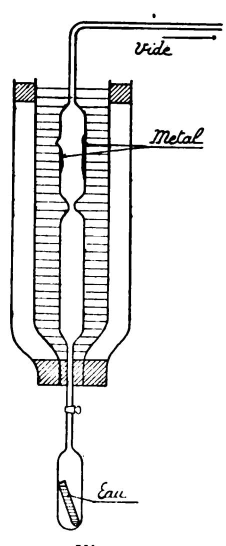


Fig. 20.

lent que précédemment. Ceci peut s'expliquer par la faible tension de vapeur de l'eau à cette température et par la lenteur avec laquelle se produit sa diffusion. La tension de vapeur de la glace a été mesurée par M. Thiessen [1] jusqu'à -65°, température pour laquelle elle est de $0^{mm},002$. Si l'on extrapole en appliquant la formule empirique

$$\log \frac{p}{p_0} = 8,891 \frac{t}{252 + t},$$

où p est la pression à la température t et p_0 la pression de saturation à 0°, on trouve

$$p_{-86} = 0^{mm},00109.$$

(1) Thiessen, *Annalen der Physik*, t. XXVIII, 1909, p. 1057.

Deux volumes de H^2O donnant un volume d'hydrogène, il faudra que l'atmosphère du tube soit renouvelée 100 fois pour qu'il y ait une pression de $0^{mm},05$. On conçoit que cela demande un temps beaucoup plus long que lorsque les deux corps solides étant en contact, la vapeur émise par la glace n'a pour entrer en réaction qu'à parcourir une très petite distance.

En résumé, la réaction des métaux alcalins sur l'eau est visible aux environs de $-100°$. La température d'attaque va en s'élevant dans l'ordre cæsium, rubidium, potassium, sodium, et il semble bien que ce soit la vapeur émise et non la glace qui agisse dans ces conditions. Ce dernier fait ne peut évidemment pas être affirmé, car s'il est facile de faire agir la vapeur sans le solide, l'inverse est irréalisable.

CONCLUSIONS.

Voici, résumés en quelques lignes, les résultats auxquels je suis parvenu :

1° La préparation du cæsium et du rubidium par réduction des chlorures par le calcium est facile et rapide. Elle peut s'effectuer dans tous les laboratoires et, sans nécessiter une surveillance rigoureuse, donne un rendement presque théorique. Appliquée au potassium, cette méthode, si elle n'est pas la plus économique, a du moins l'avantage de donner plus rapidement que toute autre un métal pur. Ceci est particulièrement appréciable dans les déterminations des constantes physiques, qui ont été effectuées avec des métaux exempts de graisse ou d'huile et n'ayant subi le contact d'aucun gaz, leur transvasement se faisant toujours par distillation dans un appareil entièrement en verre soudé et vide d'air.

2° C'est en opérant de cette manière que j'ai déterminé le coefficient de dilatation et la densité des quatre métaux

alcalins, à l'état solide et à l'état liquide. J'ai obtenu en particulier 1,903 pour la densité du cæsium qui varie suivant les auteurs entre 1,88 et 2,6.

3° Au cours de ces recherches, j'ai constaté fortuitement que le cæsium attaquait le benzène dès la température ordinaire pour former un corps noir difficile et même dangereux à manipuler et qui, avec l'eau, donne du diphényle. Les propriétés de ce corps nouveau et la proportion de cæsium qu'il contient ont montré que sa formule doit être $C^6 H^5 Cs$.

4° Les tensions de vapeur saturante entre 250° et 400°, dont on ignorait jusqu'à l'ordre de grandeur, ont pu être mesurées à l'aide d'un dispositif que je crois nouveau.

5° La partie de ce travail à laquelle j'ai consacré de beaucoup le plus de temps est la détermination des densités de vapeur saturante. Les résultats obtenus sont, malgré tout, assez peu concordants. Ils présentent du moins l'intérêt de fournir, par leur comparaison avec les tensions, un argument des plus sérieux en faveur de la monoatomicité des métaux alcalins.

6° La résistance électrique à l'état liquide et à l'état solide jusqu'à —180° a pu être déterminée avec précision, grâce à l'emploi de tubes beaucoup plus courts et plus larges que ceux utilisés auparavant.

7° Enfin j'ai constaté, en collaboration avec M. Robert Bossuet, que l'attaque de l'eau par les métaux alcalins est visible aux environs de —100°, et à une température d'autant plus basse que le métal dégage plus de chaleur en se combinant à l'oxygène.

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES MÉLANGES D'ACIDE SÉLÉNIEUX ET D'AMMONIAQUE;

Par M. Eugène CORNEC.

La variation de la conductibilité électrique pendant la neutralisation de l'acide sélénieux par l'ammoniaque a déjà été étudiée par Miolati et Masceti (1).

La courbe représentative du phénomène présentait un minimum avec brisure nette pour le bisélénite

$$SeO^3(NH^4)H;$$

rien de particulier ne correspondait au sélénite neutre

$$SeO^3(NH^4)^2,$$

mais, fait singulier, la courbe présentait une seconde brisure lorsque l'acide et l'ammoniaque étaient dans le rapport de 1 à 3.

L'existence à l'état solide d'un sélénite d'ammonium ammoniacal $SeO^3(NH^4)^2,NH^3$ correspondant à ce rapport ne serait pas surprenante. Mais on sait que les sels d'ammonium ammoniacaux n'apparaissent jamais sur les courbes de neutralisation, quelle que soit la propriété physique utilisée : ils se comportent comme de véritables sels doubles. On doit donc penser qu'il s'agit plutôt ici d'un sel tel que $Se^2O^7(NH^4)^6$, qui ne dériverait pas normalement de SeO^3H^2.

Ajoutons que Miolati et Masceti attribuent la seconde brisure plutôt à un phénomène d'hydrolyse qu'à la formation d'un sel et qu'ils n'ont fait qu'une seule série de

---

(1) Miolati et Masceti, *Gazz. ch. ital.*, t. XXXI, 1901.

mesures (toutes les solutions contenaient dans 100^{cm^3} $1^g,7275$ de $Se O^3 H^2$ et des quantités variables d'ammoniaque).

Dans ces conditions il nous a paru intéressant de reprendre l'étude du phénomène.

Partie expérimentale. —Nous avons effectué cinq séries de mesures. Dans chaque série les différentes solutions étudiées étaient préparées en mélangeant, en proportions variables, deux solutions, l'une d'acide sélénieux, l'autre d'ammoniaque, renfermant le même nombre de molécules au litre. Le litre commun aux solutions d'acide et d'ammoniaque a été successivement $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$, $\frac{1}{64}$, $\frac{1}{128}$ de molécule-gramme par litre.

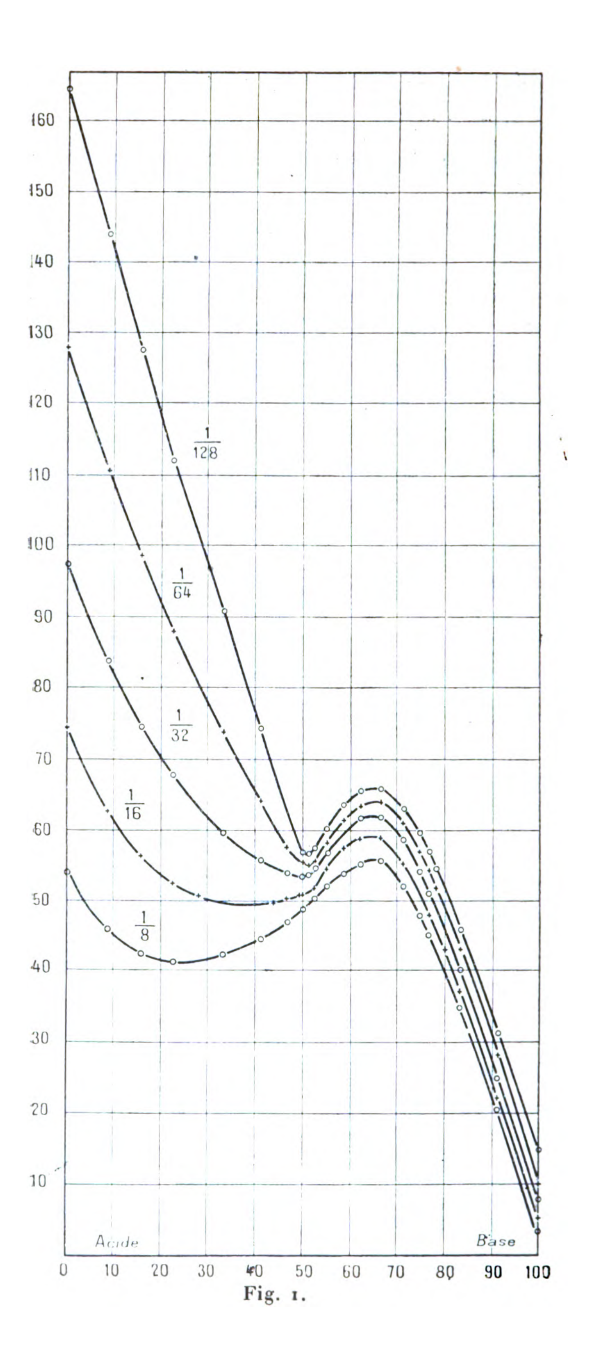
Les conductibilités électriques des solutions ont été comparées à celles du chlorure de potassium par la méthode de Kohlrausch et calculées en valeurs absolues à l'aide des nombres donnés par M. Bouty pour le chlorure de potassium. Le vase à électrodes plongeait dans un thermostat réglé à $25^o \pm 0^o,05$.

Dans le Tableau suivant, nous avons indiqué le produit de la conductibilité spécifique de chaque solution par le volume moléculaire (en centimètres cubes) commun aux deux liqueurs, acide sélénieux et ammoniaque, qui ont servi à préparer cette solution.

Mélanges d'acide sélénieux et d'ammoniaque.

Compositions des mélanges en volumes.		$\frac{1}{8}$.	$\frac{1}{16}$.	$\frac{1}{32}$.	$\frac{1}{64}$.	$\frac{1}{128}$.
		Produits des conductibilités spécifiques à 25°, par:				
Acide.	Base.	8.10³.	16.10³.	32.10³.	64.10³.	128.10³.
100,0	00,0	54,6	73,8	97,4	128,1	165,2
90,9	9,1	46,1	62,8	83,8	111,2	143,7
83,8	16,2	42,5	56,3	74,4	98,6	127,6
76,9	23,1	41,4	52,7	67,8	88,1	112,4
71,4	28,6		50,5			
66,6	33,3	42,5		59,8	73,9	90,5
64,5	35,5		49,4			
58,8	41,2	45,0		55,6	63,8	73,7
55,5	44,5		49,8			
52,6	47,4	47,5	50,3	53,8	57,9	61,8
51,3	48,7		50,6			
50,0	50,0	48,7	50,8	53,0	55,0	56,4
48,7	51,3			53,4	54,6	56,3
47,4	52,6	50,2	51,9	54,8	55,7	57,1
44,5	55,5	52,2	54,6	57,4	58,5	60,1
41,2	58,8	53,4	57,2		61,5	63,2
37,5	62,5	55,0	58,7	61,6	63,4	65,2
35,5	64,5		58,9			
33,3	66,6	55,6	58,7	61,7	63,8	65,7
31,1	68,9		57,5			
28,6	71,4	52,4	55,6	58,5	60,9	63,0
25,9	74,1		52,4			
25,0	75,0	48,1		53,9	56,8	59,4
23,1	76,9	45,4	48,4	51,1	54,1	57,0
20,0	80,0		43,5			
16,2	83,8	35,0	37,7	39,9	42,9	45,7
9,1	90,9	20,9	22,6	25,2	27,8	31,0
0,0	100,0	3,2	4,7	6,6	9,5	14,0

Les résultats ont été traduits graphiquement en portant les compositions des solutions en abscisses et les valeurs inscrites dans le Tableau en ordonnées.


160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
1/128
1/64
1/32
1/16
1/8
Acide
Base
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Fig. 1.

Les courbes obtenues présentent pour l'abscisse 50 une brisure qui est d'autant plus nette que les liqueurs sont plus diluées; cette brisure caractérise en solution le bisélénite $SeO^3H(NH^4)$. Elles présentent également un maximum de conductibilité qui correspond, quelle que soit la concentration, à 2^{vol} d'ammoniaque pour 1^{vol} d'acide (abscisse 66,6), c'est-à-dire au sélénite neutre $SeO^3(NH^4)^2$. Les solutions formées par 3vo d'ammoniaque pour 1^{vol} d'acide [1] correspondent à l'abscisse 75; on voit immédiatement que les courbes sont parfaitement régulières dans cette région, qu'elles n'indiquent pas de sel répondant à cette composition.

Entre l'acide sélénieux et le bisélénite, la courbe des solutions les plus concentrées ($\frac{1}{8}$) présente un minimum de conductibilité. Ce minimum n'indique pas l'existence d'un composé en solution, car son abscisse est variable avec la dilution : à mesure que la dilution augmente, que l'acide se dissocie, il se déplace vers la droite. Pour $\frac{1}{32}$, il a déjà disparu et pour $\frac{1}{128}$, la variation de la conductibilité est pratiquement linéaire.

En résumé : Il n'existe pas en solution de sel renfermant 3^{mol} d'ammoniaque pour 1^{mol} d'acide sélénieux; les courbes obtenues montrent que l'acide sélénieux se comporte comme un acide bibasique dont les deux acidités sont de forces inégales, ce qui est en accord avec toutes les autres propriétés physicochimiques.

---

[1] Ces solutions renferment respectivement $SeO^3H^2 + 3NH^3$ dans 24, 48, 96, 192, 384 litres. La solution correspondant à la brisure de la courbe de Miolati et Masceti renfermait $SeO^3H^2 + 3NH^3$ dans $38^l,3$.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XXVIII (8e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXVIII
DE LA 8e SÉRIE.

50734 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

8me SÉRIE. JANVIER 1913.



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

A. HALLER, G. LIPPMANN, E. BOUTY.

HUITIÈME SÉRIE.

T. XXVIII. — JANVIER 1913.

PARIS,

MASSON ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120.

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1913

Ce Recueil paraît tous les mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** forment depuis la *quatrième série* (1864) des séries décennales.

Il est fait, pour chaque série, une *Table analytique* spéciale.

La *huitième Série* a commencé avec l'année 1904.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent le *premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Colonies	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

PRIX DES COLLECTIONS.

2° Série (1816-1840) (*rare*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3° Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4° Série (1864-1873) *avec la Table*	310
5° Série (1874-1883) *avec la Table*	310
6° Série (1884-1893) *avec la Table*	310
7° Série (1894-1903) *avec la Table*	310

Prix des Tables vendues séparément :

3° Série, 2° volume seulement (tomes XXXI à LXIX)	10 fr.
4° Série, 1 volume	10
5° Série, 1 volume	10
6° Série, 1 volume	10
7° Série, 1 volume	10

Les auteurs des Mémoires reçoivent gratuitement 50 tirages à part avec la pagination des ANNALES. Ils ne peuvent en faire tirer un plus grand nombre, même à leurs frais, sauf lorsqu'il s'agit de thèse. En aucun cas, les tirages à part ne peuvent être mis dans le commerce.

TABLE DES MATIÈRES.

JANVIER 1913

0734 Paris. - Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

A. HALLER, G. LIPPMANN, E. BOUTY.



HUITIÈME SÉRIE.

T. XXVIII. — AVRIL 1913.

PARIS,
MASSON ET Cie, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120.

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1913

Ce Recueil paraît tous les mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** forment depuis la *quatrième série* (1864) des séries décennales.

Il est fait, pour chaque série, une *Table analytique* spéciale.

La *huitième Série* a commencé avec l'année 1904.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les Annales de Chimie et de Physique paraissent le *premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Colonies	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

PRIX DES COLLECTIONS.

2° Série (1816-1840) (*rare*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3° Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4° Série (1864-1873) *avec la Table*	310
5° Série (1874-1883) *avec la Table*	310
6° Série (1884-1893) *avec la Table*	310
7° Série (1894-1903) *avec la Table*	310

Prix des Tables vendues séparément :

3° Série, 2° volume seulement (tomes XXXI à LXIX)	10 fr.
4° Série, 1 volume	10
5° Série, 1 volume	10
6° Série, 1 volume	10
7° Série, 1 volume	10

Les auteurs des Mémoires reçoivent gratuitement 50 tirages à part avec la pagination des ANNALES. Ils ne peuvent en faire tirer un plus grand nombre, même à leurs frais, sauf lorsqu'il s'agit de thèse. En aucun cas, les tirages à part ne peuvent être mis dans le commerce.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS.

QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55, A PARIS.

CUNIASSE (L.) et **ZWILLING** (R.), Chimistes-experts de la Ville de Paris. — **Modes opératoires des Essais du Commerce et de l'Industrie**, Leçons pratiques d'analyse chimique faites aux laboratoires Bourbouze, avec une *Préface* de M. GIRARD, Directeur du laboratoire municipal de la Ville de Paris. In-8° couronne (18 - 12) de 302 pages, avec 48 figures, cartonné à l'anglaise............................. 6 fr.

DUHEM (P.), Correspondant de l'Institut, Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Bordeaux. — **Le Mixte et la combinaison chimique**, essai sur l'évolution d'une idée. In-8 (23-14) de 216 pages; 1904.. 3 fr. 50 c.

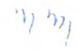
DUMAS, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences. — **Leçons sur la Philosophie chimique**, professées au Collège de France en 1836, recueillies par M. *Bineau*. 2e édition. In-8 (23-14); 1878................ 7 fr.

FLEURENT (E.), Docteur ès Sciences, Professeur de Chimie industrielle au Conservatoire national des Arts et Métiers. — **Manuel d'Analyse chimique appliquée à l'examen des produits industriels et commerciaux**. In-8 (23-14) de 582 pages, avec 101 figures dans le texte, cartonné à l'anglaise; 1898................................ 12 fr.

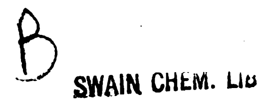
TABLE DES MATIÈRES.

AVRIL 1913.

50734 Paris. — Imp. GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins.






B
SWAIN CHEM. LIB



